

ANALES

ISSN 0365-1185



TOMO 68

BUENOS AIRES

2016

ANALES
DE LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

TOMO 68

BUENOS AIRES
2016

Esta publicación es propiedad de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Director
Comisión de Publicaciones de la
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales:
Dr. Enrique J. Baran, Dr. Roberto J.J. Williams, Dr. Jorge E. Solomin

Lugar y fecha de edición
Buenos Aires, República Argentina, mayo de 2017

Toda la correspondencia referente a estos “Anales” debe dirigirse a:
All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
Avda. Alvear 1711, 4° piso
1014 Buenos Aires
República Argentina

Tel.: (54-11) 4811-2998/(54-1) 4815-9451
Fax: (54-1) 4811-6951
E-mail Secretaría: acad@ancefn.org.ar
E-mail Biblioteca: biblio@ancefn.org.ar
Sitio web: www.ancefn.org.ar

SUMARIO

I. HOMENAJES

- 2016-Jubileo Debye-Rietveld, por *E.J.Baran* 6

II. INCORPORACIONES DE ACADÉMICOS

- Presentación de la Dra. María Inés Platzeck como Académica Correspondiente en Bahía Blanca, por *R.L.O. Cignoli*..... 18
- Presentación de la Ing. Teresa Pérez como Académica Titular por *L. De Vedia*..... 20
- Presentación del Dr. Galo Soler-Illia como Académico Titular por *R.J. Fernández-Prini* 22
- Presentación del Dr. Igal Szleifer como Académico Correspondiente en Evanston, Illinois, EEUU de Norte América, por *R.J. Fernández-Prini*..... 25

III. ENTREGA DE LOS PREMIOS "ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES" - AÑO 2016

- Apertura del acto de entrega de premios, por *R.J.J. Williams*..... 28
- Premios ANCFN-2016..... 29
- Restos de explosiones de supernova vistos a través del espectro. Trabajo presentado por *Gloria M. Dubner* al recibir el *Premio Consagración de la ANCFN-2016* por la Sección de Matemática, Física y Astronomía..... 31
- Separación ciega de fuentes sonoras: Revisión histórica y desarrollos recientes. Trabajo presentado por *Leandro E. Di Persia* con motivo de recibir el *Premio Estímulo ANCFN-2016* en Ciencias de la Ingeniería.....45
- Trabajo en sistemas cuánticos. Trabajo presentado por *Augusto J. Roncaglia* con motivo de recibir el *Premio Estímulo ANCFN-2016* En Física.....63
- Edades U-Pb en circones detríticos de la formación Tordillo en la cuenca neuquina, centro-oeste de Argentina: implicancias en la edad absoluta

del límite Jurásico- Cretácico. Trabajo presentado por Maximiliano Naipauer con motivo de recibir el <i>Premio Estímulo Enrique M. Hermitte-2016</i> , en Ciencias de la Tierra.....	73
--	----

IV. COMUNICACIONES DE ACADÉMICOS

• La fascinante historia del descubrimiento de las tierras raras, por <i>E.J. Baran</i>	85
---	----

V. ENSAYOS DE BECARIOS

• Becarios “ <i>In Libris Carpe Rosam</i> ” (2011-2016).....	106
--	-----

VI. INSTRUCCIONES PARA AUTORES

• Instrucciones para publicar en los ANALES de la ANCEFNI.....	108
--	-----

2016-JUBILEO DEBYE-RIETVELD

Cien años de difracción de rayos X en polvos y cincuenta años de la obtención de estructuras cristalinas a partir de difractogramas de polvos

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Aunque los rayos X habían sido descubiertos por Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923) en 1895, su naturaleza no fue claramente comprendida hasta casi una década después. El punto de partida para la aplicación de rayos X en experimentos de difracción y el hecho de que los cristales pueden actuar como red de difracción para esta radiación fue sugerida por Max von Laue (1879-1960), y confirmada experimentalmente por varios trabajos de discípulos suyos, en la Universidad de Munich, en 1912 [1].

Un difractómetro produce ondas de frecuencias conocidas, que vienen determinadas por el tipo de fuente que se utiliza. Por lo dicho, y para hacer experimentos de difracción en cristales, la fuente es la radiación X. Cuando estas ondas llegan a la muestra cristalina, los átomos de la misma actúan como red de difracción produciendo puntos brillantes a determinados ángulos. Midiendo los ángulos a los cuales se observan estos puntos brillantes, se pueden determinar los espaciados de la red de difracción, utilizando la Ley de Bragg [2,3]. Debido a que la misma muestra está actuando de red de difracción, estos espaciados son los espaciados interatómicos.

La diferencia entre la difracción originada por un monocristal o un polvo microcristalino, es el grado de textura de la muestra. Los monocristales poseen la máxima textura y se dice que son anisotrópicos. Por el contrario, en la difracción de un polvo cada posible orientación cristalina está igualmente presente en la muestra, y este es el caso que se dice isotrópico.

La difracción de rayos X en polvos opera bajo la presunción de que la muestra está orientada aleatoriamente. Por lo tanto, un número estadísticamente significativo de cada plano de la estructura cristalina estará en la orientación adecuada para difractar la radiación X. Esto significa que cada plano de la red estará representado en el difractograma. En la práctica, muchas veces la muestra se va rotando mientras se efectúa la medida, para evitar los efectos de texturado y lograr la aleatoriedad requerida [2]. Este método, consistente en la utilización de polvos microcristalinos para la obtención de información estructural, fue desarrollado por el físico holandés Peter Debye, y su discípulo Paul Scherrer en 1916, en la Universidad de Göttingen [4].

Independientemente, en los Estados Unidos de NA, el físico e ingeniero Albert W. Hull (1880-1966) logró desarrollar la misma metodología [2,5,6], determinando con ella la estructura del hierro [7] y otros metales [6]. Estos trabajos fueron publicados en 1917 pero recién después de finalizada la Primera Guerra Mundial, Hull tomó conocimiento del trabajo publicado en Alemania el año anterior. Por ese motivo, y dada la simultaneidad de ambos descubrimientos, el método se llamó a veces método de Debye-Scherrer-Hull [6].

En un experimento de este tipo, cuando la radiación dispersada se colecta en un detector plano (p.ej. una placa fotográfica), los promedios rotacionales conducen a la aparición de bien definidos anillos de difracción alrededor del eje del haz, como se muestra en la Fig. 1, en lugar de los puntos discretos de Laue observables en la difracción de monocristales.

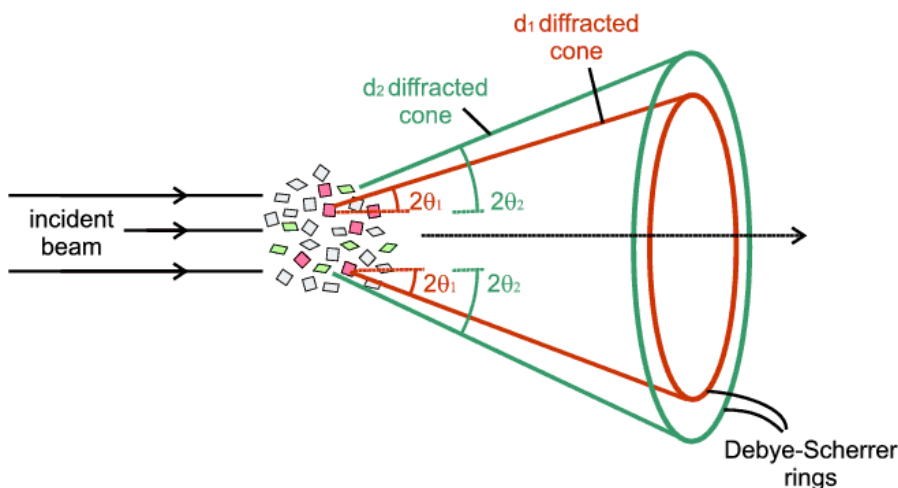


Fig. 1. Experiencia de difracción con una placa fotográfica como detector plano, mostrando dos conos concéntricos (con ángulos $2\theta_1$ y $2\theta_2$).

Cuando el haz de rayos X atraviesa la muestra policristalina, el mismo encuentra miles de granos de polvo, cada uno de los cuales es un microcristal con una orientación diferente. Entre estos granos algunos estarán orientados de manera tal que un particular conjunto de planos cristalinos (hkl) presentan el ángulo adecuado para interactuar y reflejar el haz de rayos X. La reflexión ocurre en una dirección tal que da un ángulo 2θ con el haz incidente; esta apertura angular alrededor del eje genera un cono y para cada solución de la ecuación de Bragg

$$\theta = \sin^{-1} (n\lambda/2d_{hkl})$$

existe un cono de este tipo. Los diferentes valores de ángulo θ , generarán los anillos de difracción concéntricos alrededor del eje. Midiendo el radio de estos

anillos, y conociendo la distancia entre la muestra y la placa, resulta relativamente sencillo determinar los valores del ángulo [2].

Posteriormente, en vez de coleccionar esos anillos en forma de imágenes fotográficas, se comenzaron a utilizar detectores electrónicos, que directamente grafican los picos de difracción en función del ángulo de dispersión 2θ , como se muestra en la Fig. 2, generando los típicos diagramas de difracción de polvos.

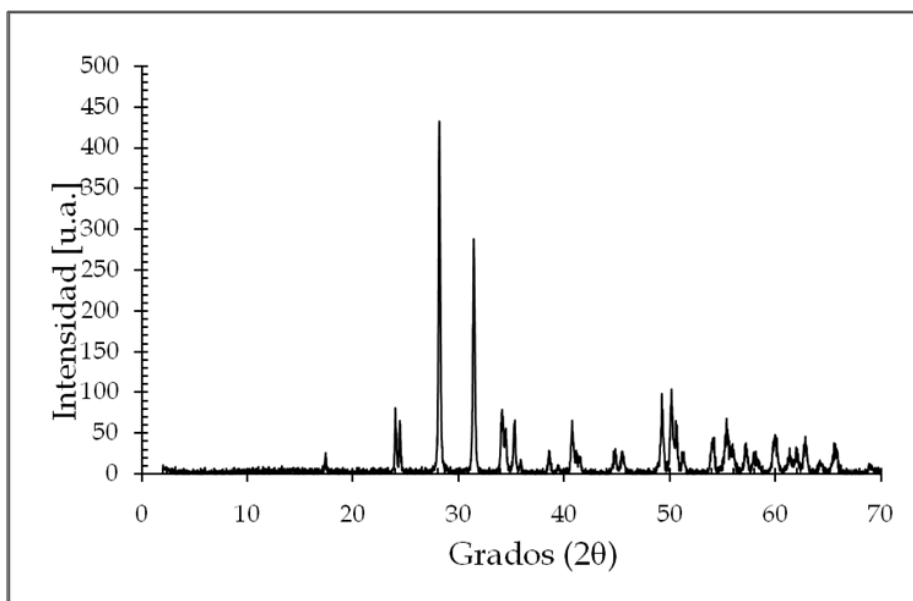


Fig.2. Difractograma de rayos X de una muestra policristalina.

Hay un variado tipo de información contenida en estos difractogramas, a saber:

- la posición de los picos de difracción (valores de 2θ en los que están localizados).
- Valor de los espaciados interplanares d_{hkl} que pueden obtenerse directamente a partir de esos valores de θ y la ecuación de Bragg.
- Intensidades de los picos.
- Ancho medio de los picos.

Y, precisamente, las aplicaciones del método derivan directamente de toda esa información, como comentaremos brevemente a continuación.

La difracción de rayos X en polvos ofrece un método relativamente rápido y no-destrutivo, para la identificación de sustancias y para la

caracterización de materiales en los más diversos campos como la mineralogía, la arqueología, la metalurgia, la industria química y farmacéutica, la ciencia forense, entre otras. Asimismo, es también una técnica valiosa para el rápido análisis de mezclas multi-componente. La identificación se hace recurriendo a sustancias patrones o, más habitualmente, mediante la utilización de bases de datos como las bien conocidas “powder diffraction files” (PDF) desarrolladas por el International Centre for Diffraction Data. Estas contienen para cada compuesto químico, especie mineral, metales puros o aleaciones, el listado de los espaciados interplanares d_{hkl} y las intensidades relativas de cada pico. En muchos casos, incluyen también información sobre la dimensión de las celdas unitarias, grupo espacial y densidad del compuesto. En la actualidad esta base contiene ya más de 600.000 fichas.

Dado que la posición de los picos de difracción está enteramente determinada por el tamaño y la geometría de la celda, una segunda aplicación muy valiosa es la posibilidad de determinar los parámetros de la celda unitaria del compuesto estudiado. Cada pico representa un cierto plano reticular y puede, consecuentemente, ser identificado por su índice de Miller (hkl). Utilizando alguna información adicional puede ser relativamente simple determinar el sistema cristalino al cual pertenece la muestra estudiada y, en el caso de alta simetría (cúbica, tetragonal, hexagonal), esto resulta relativamente sencillo. Y una vez conocido el sistema cristalino, y mediante la utilización de las ecuaciones parametrales adecuadas [2,8], se pueden indiciar todos los picos y determinar los parámetros de la celda unitaria. Además, para ello existen diversos métodos gráficos, analíticos y computacionales que permiten realizar esta tarea en forma relativamente rápida y sencilla.

Dado que los parámetros de las celdas unitarias dependen de la temperatura y la presión, la difracción de polvos puede combinarse con sistemas de control de temperatura o presión. Cuando estas variables termodinámicas varían, las posiciones de los picos de difracción también variarán, indicando mayores o menores espaciados a medida que la celda se va distorsionando. La información así obtenida permite obtener los valores de los tensores de expansión térmica y el módulo de volumen y, eventualmente, determinar la ecuación de estado del material.

De igual manera, resulta posible el estudio *in situ* de cambios o transiciones de fase. Cuando ocurre un cambio de fase pueden aparecer o desaparecer picos de difracción, de acuerdo a la simetría de la nueva fase. Y estos cambios de simetría, eventualmente, también pueden ser analizados cuantitativamente.

Otra información interesante que encierran los difractogramas de polvo es la relacionada al tamaño de las partículas. La misma está contenida en el ancho medio de los picos de difracción. El análisis se hace habitualmente en

base a la llamada “ecuación de Scherrer”, publicada por este autor en 1918, cuando todavía trabajaba en Göttingen. Esta ecuación puede escribirse como:

$$\tau = k\lambda/\beta\cos\theta$$

Donde:

τ es el tamaño medio del dominio cristalino.

K es un factor de tamaño adimensional, con un valor próximo a 1.

λ es la longitud de onda del haz de rayos X.

β es el ancho de pico a la mitad de su máxima intensidad, en radianes.

θ es el ángulo de Bragg.

Finalmente, hay que consignar que si bien es posible determinar la estructura de un cristal a partir de datos de difracción de rayos X en polvos, al menos para cristales de alta simetría [8], este procedimiento es extremadamente tedioso y complejo y, en general, ha sido poco utilizado.

En este contexto, el avance más importante ha sido indudablemente la introducción del método de Rietveld, que permite obtener la estructura tridimensional completa de un sólido cristalino a partir de datos de polvo.

Uno de los problemas principales en el análisis de un difractograma de polvos, con fines estructurales es la presencia de reflexiones superpuestas, razón por la cual no toda la información necesaria para el cálculo está directamente disponible. La solución obvia es la de poder incluir en el análisis estructural las intensidades integradas de todos los picos de difracción compuestos. Para ello, Rietveld desarrolló un método de calculo adecuado y lo aplicó inicialmente, a partir de 1966, al análisis estructural de muestras policristalinas investigadas por difracción de neutrones [9,10]. A partir de mediados de los años’70 el método comenzó también a aplicarse a datos obtenidos por difracción de rayos X.

En esta metodología se considera al difractograma de un material policristalino como una función matemática del ángulo de difracción y de los parámetros estructurales. Estos últimos dependen del ordenamiento espacial de los átomos, o sea directamente de la estructura cristalina. Partiendo de un modelo inicial del ordenamiento atómico, estos parámetros, y adicionalmente algunos parámetros instrumentales, se continúan refinando, utilizando una metodología de mínimos cuadrados. Esta secuencia de refinamiento se repite

tantas veces hasta que, en el caso ideal, no haya diferencias entre el difractograma calculado y el experimentalmente medido.

En la Fig. 3 se muestra un ejemplo típico de este análisis, la curva superior muestra el difractograma experimental y la de abajo la diferencia con respecto a los valores calculados. Entre las dos, se muestran las posiciones de los picos calculados.

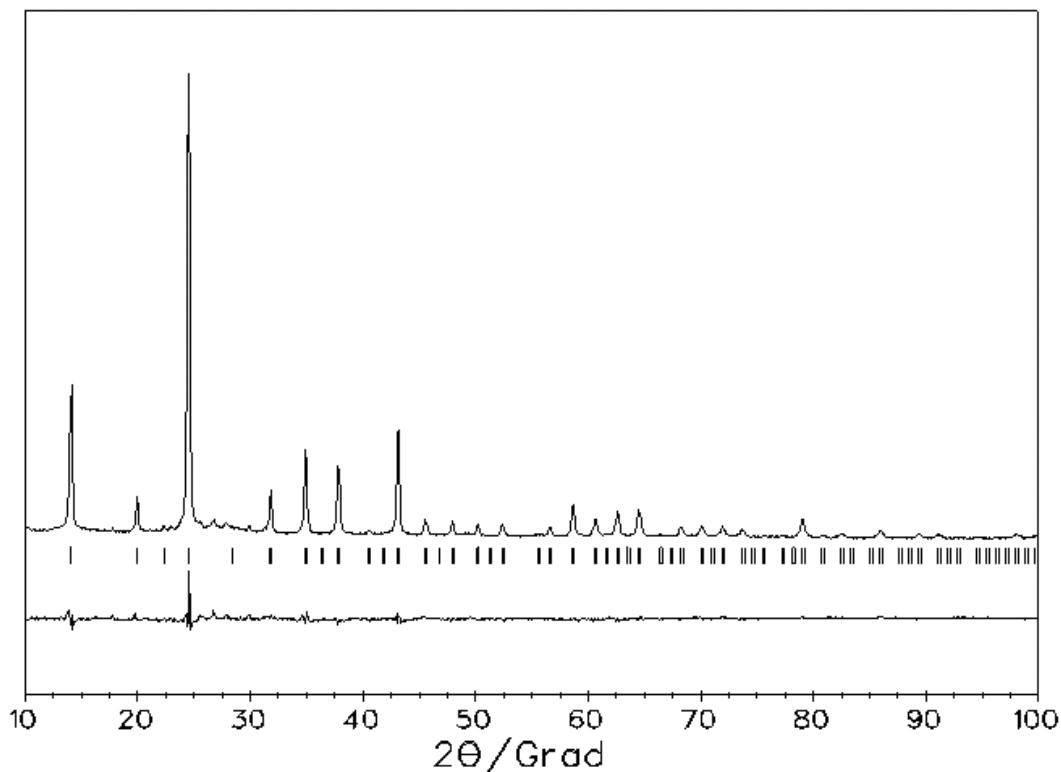


Fig. 3. Ejemplo de un refinado estructural por el método de Rietveld.

La aparición de nuevas y más poderosas herramientas computacionales y toda la tecnología conexa ha expandido notablemente la utilización de esta metodología y han ido apareciendo nuevos programas para la utilización de la misma. Entre los más usados podemos mencionar el RIETAN de Fujio Izumi, el DBWS de Ray Young, el GSAS de Bob von Dreele y el FULLPROF de Juan Rodríguez-Carvajal. Asimismo, un análisis de la literatura a través de Google Science, entre 1967 y 2007, muestra un notable incremento de la utilización de esta herramienta, con más de 2.000 publicaciones en cada uno de los últimos cinco años de ese período [11].

En años recientes el método ha comenzado también a utilizarse crecientemente para el análisis cuantitativo de muestras multi-componente, con muy buenos resultados y también se ha empezado a aplicar al estudio estructural de pequeñas proteínas [11].

APENDICE

Bosquejos biográficos

1. Peter Debye

Petrus Josephus Wilhelmus Debije nació en Maastricht, Países Bajos, el 24 de marzo de 1884. En 1901 recibió su grado de Ingeniero Electricista en la Universidad Técnica de Aachen (Alemanai), y donde tuvo también la primera oportunidad de relacionarse con Arnold Sommerfeld.

En 1906, Sommerfeld recibió la invitación de trasladarse a Munich, llevando a Debye como su asistente. Éste desarrolló allí su Tesis Doctoral, aprobada en 1908. En 1911, cuando Einstein se trasladó como Profesor a Praga, Debye ocupó su cargo como Profesor de Física Teórica, en Zurich. Posteriormente, en 1912 se trasladó a Utrecht y en 1913 pasó al Instituto de Física de la Universidad de Göttingen, del cual fue Director hasta 1920, periodo durante el cual desarrolló el trabajo cuyo centenario estamos recordando. Ese año retornó a Zurich y en 1927 se instaló en Leipzig. Finalmente, sucediendo otra vez a Einstein, fue designado Director del Instituto de Física Kaiser Wilhelm, en Berlin.



En 1940, dejó Alemania y se trasladó a los Estados Unidos de NA, trabajando en el Departamento de Química de la Cornell University, Ithaca, Nueva York, obteniendo la ciudadanía estadounidense en 1946. En esa

Universidad trabajó hasta su retiro en 1952, falleciendo en Ithaca el 2 de noviembre de 1966.

En cuanto a sus contribuciones científicas más importantes debe mencionarse que en 1912 introdujo modificaciones a la teoría del calor específico de los sólidos desarrollada por Einstein, desarrollos que constituyeron uno de los primeros éxitos teóricos de la mecánica cuántica. Trabajó con Sommerfeld, en la extensión de la teoría atómica de Bohr, introduciendo las órbitas elípticas en el modelo. En 1923, y en colaboración con su asistente Erich Hückel desarrolló una mejora en la teoría de Arrhenius sobre conductividad electrolítica, conocida ahora como teoría de Debye-Hückel.

Una gran parte de su actividad estuvo centrada en el estudio de problemas vinculados a la estructura molecular, en particular al estudio de momentos dipolares de moléculas. Incluso, los momentos dipolares se miden actualmente en *unidades Debye*.

En 1936 obtuvo el Premio Nóbel de Química por sus contribuciones al conocimiento de la estructura molecular a través de sus investigaciones de momentos dipolares y sus estudios sobre difracción de rayos X y electrones en gases. Asimismo fue honrado con numerosos doctorados honorarios y recibió una innumerable serie de distinciones y honores de numerosas Academias e instituciones universitarias [12], incluso de parte de nuestra Academia, como se comentará en el apartado siguiente.

Peter Debye y la ANCEF

Durante el año 1960, y con motivo de los festejos del Sesquicentenario de la Revolución de Mayo, el gobierno nacional impulsó la organización de una serie de reuniones científicas de alto nivel, encomendando su implementación a nuestra Academia. El entonces presidente de la ANCEF, Dr. Abel Sánchez Díaz, conjuntamente con el académico Bernardo Houssay se ocuparon de esta importante tarea. Para uno de esos ciclos de conferencias, invitaron a cuatro Premios Nobel: el suizo Daniel Bovet (1907-1992), Premio Nobel de Medicina en 1957, el británico Archibald V. Hill (1886-1977), Premio Nobel de Medicina en 1922, el estadounidense Wendell M. Stanley (1904-1971), Premio Nobel de Química en 1946 y a Peter Debye quien, como vimos, había obtenido el Premio Nobel de Química en 1936.

En la Sección Notas y Comentarios del volumen **15** de los *Anales* de nuestra Academia (pp 129-130) se encuentra un breve resumen de estas actividades y al mismo tiempo se destaca el hecho que, aprovechando la visita de Debye a nuestro país, la Academia decidió incorporarlo como Académico

Honorario. El acto formal de incorporación se realizó el 8 de setiembre de 1960, en una reunión pública extraordinaria realizada en el Aula Magna de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, en el viejo edificio de la calle Perú 222.

La presentación estuvo a cargo del académico Teófilo Isnardi [13] quien en su exposición hizo una detallada descripción de las contribuciones científicas fundamentales del nuevo académico. A continuación, Debye pronunció una conferencia en inglés sobre el tema “Interpretación y medición de fuerzas moleculares”. Una síntesis, de esta conferencia, traducida al español, puede encontrarse también en nuestros *Anales* [14].

En el marco de la mencionada visita, Debye participó también, junto a Houssay, y a los otros tres premiados Nobel invitados, en una mesa redonda que fue seguida con gran interés y entusiasmo por una enorme cantidad de público (*Anales* 15, pp. 129-130).

Otro hecho muy interesante y valioso, relacionado nuevamente a Debye, ocurrió cinco años después. En 1964 la Academia celebró los noventa años de su creación (1874-1964) y con tal motivo, entre otras cosas invitó a diversos académicos titulares y a varios honorarios y correspondientes a contribuir con artículos científicos de su autoría al volumen 20 de los *Anales* que fue editado como número extraordinario para conmemorar esa fecha. Este volumen especial contó con una contribución de Debye y, como dijo el Presidente Sánchez Díaz en el Proemio del mismo, esta contribución constituyó sin duda uno de los últimos trabajos publicados por Debye, ya que el mismo falleció poco tiempo después.

Además de Debye, a este número contribuyó otro Premio Nobel, Severo Ochoa (quien presentó un trabajo en colaboración con uno de sus becarios argentinos de ese momento, J.B. Cannata). Asimismo, hay trabajos de Julio Palacios (académico correspondiente en Madrid), Leopoldo Escandet (académico correspondiente en Toulouse) y J. Dat, Telémaco van Langendonck (académico correspondiente en San Pablo), Gerald M. Clemence (académico correspondiente en New Haven, Conn.) y de nuestros académicos titulares Pedro Cattáneo y Luis A. Santaló.

El trabajo presentado en esa ocasión por Debye, lleva el título “Critical opalescence and the range of molecular forces” [15] y en el mismo, su autor extiende conceptos planteados en su conferencia de incorporación, analizando nuevas implicancias, basadas en el desarrollo alcanzado por la temática durante los últimos cuatro años.

2. Paul Scherrer

Paul Herman Scherrer, nació en St. Gallen, Suiza, el 3 de febrero de 1890. Inició sus estudios universitarios en la ETH de Zurich, pasando luego por un breve período por Königsberg y graduándose finalmente en Física en la histórica Universidad de Göttingen. Su Tesis Doctoral versó sobre el efecto Faraday en la molécula de H_2 y, durante el desarrollo de la misma, junto con su tutor, Peter Debye, desarrollaron el método de difracción de rayos X en polvos. Scherrer siguió trabajando posteriormente en este tema, llegando a desarrollar en 1918 la ya mencionada ecuación que lleva su nombre.



En 1920 volvió a Zurich, convocado como Profesor de Física Experimental en la ETH y en 1925 organizó allí la primera conferencia de Física de la post-guerra. En 1927 fue designado Director del Instituto de Física y comenzó a dedicarse a la física nuclear. El primer ciclotrón instalado en Zurich en 1940, fue construido bajo su dirección. Asimismo, tuvo activa participación en todas las actividades nucleares encaradas en su país, incluso la instalación del CERN, en los alrededores de Ginebra, en 1954.

Su visión de futuro y su vasto interés en muchas ramas de la Ciencia lo constituyeron también en una figura líder e impulsor de nuevos desarrollos en los campos de la física de partículas, la física del estado sólido y la electrónica. Sus contribuciones se consideran vitales para el elevado nivel científico que alcanzaron las universidades suizas.

Falleció en Zurich el 29 de setiembre de 1969 [16].

En su homenaje se erigió en 1988 el Instituto Paul Scherrer, en las cercanías de Villigen (cantón Aargau); este Instituto es en la actualidad el mayor Instituto de investigaciones en Ciencias Naturales e Ingeniería de Suiza. El mismo se dedica a la investigación en tres grandes áreas: Materia y materiales; Energía y medio ambiente y Salud humana, desarrollando tanto investigación básica como aplicada [16].

3. Hugo Rietveld

Hugo M. Rietveld nació en La Haya, Países Bajos, el 7 de marzo de 1932, convirtiéndose en uno de los más destacados cristalógrafos del siglo XX. Finalizados sus estudios secundarios en su país natal, se trasladó a Australia, donde realizó estudios de Física en la University of Western Australia, en Perth. En el marco de su Tesis Doctoral que fue aprobada en 1964, trabajó en estudios con difracción de neutrones que se realizaron en el reactor nuclear de Sydney. Terminado ese trabajo retornó a los Países Bajos, trabajando como investigador en la Fundación de Investigaciones Energéticas, en Petten donde, inicialmente se dedicó especialmente al estudio de uranatos y otros compuestos cerámicos, por difracción de neutrones [11].



Recibió numerosos premios, honores y distinciones por el desarrollo de la metodología que lleva su nombre y se retiró de la actividad académico-científica en 1992.

Referencias

- [1] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **66**, 7 (2014).
- [2] L.V. Azárov & M.J. Buerger, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1958.
- [3] J.P. Glusker, M. Lewis & M. Rossi, *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, Verlag Chemie, New York, 1994.
- [4] P. Debye & P. Scherrer, *Z. Physik* **17**, 277 (1916).
- [5] A.W. Hull, *Phys. Rev.* **10**, 661 (1917).
- [6] C.G. Suits & J.M. Lafferty, *Albert Wallace Hull, A Biographical Memoir*, National Academy of Sciences, Washington DC, 1970.
- [7] A.W. Hull, *Phys. Rev.* **9**, 84 (1917).

- [8] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Publ. Co., Reading, MA, 1956.
- [9] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **20**, 508 (1966).
- [10] H. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
- [11] H. Rietveld, *Z. Kristallogr.* **225**, 545 (2010).
- [12] Peter Debye-Biography. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1936 (27. June. 2016).
- [13] T. Isnardi, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **15**, 55 (1960).
- [14] P. Debye, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **15**, 67 (1960).
- [15] P. Debye, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* **20**, 11 (1965).
- [16] Wer war Paul Scherrer? Paul Scherrer (1890-1969). Eine Kurzbiografie. Paul Scherrer Institut (<https://www.psi.ch/about/wer-war-paul-scherrer>).

Manuscrito presentado y aceptado en agosto de 2016.

PRESENTACIÓN DE LA DRA. MARÍA INÉS PLATZECK COMO ACADÉMICA CORRESPONDIENTE EN BAHÍA BLANCA

Roberto L.O. Cignoli

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Conocí a la Dra. Platzeck cuando era una jovencísima y brillante alumna de la Licenciatura en Matemática de la Universidad Nacional del Sur, que completó a los 19 años.

Los estudios de álgebra, importante rama de la matemática clásica, fueron iniciados en Bahía Blanca a comienzo de la década de 1960 por el Ingeniero Orlando Villamayor y el Dr. Enzo Gentile, ambos miembros titulares de esta Academia.

María Inés se integró rápidamente al grupo liderado por ellos y descubrió su vocación. Sus primeros trabajos publicados fueron con Villamayor y con otro de nuestros académicos titulares, el Dr. Ángel Larotonda.

María Inés obtuvo su doctorado en la Universidad de Brandeis en Chicago, Estados Unidos, bajo la dirección del destacado algebrista Maurice Auslander, con una tesis sobre representación de álgebras, tema en el que siguió trabajando a su regreso a Argentina en 1977.

A partir de entonces se desempeñó como Profesora en el Departamento de Matemática de la UNS hasta 1984 y desde 1990 a la fecha. Entre 1984 y 1988 fue Assistant Professor en la Universidad de Northeastern, en Boston, EE.UU de NA, donde se trasladó por razones familiares. Al final de este período pudo trasladarse, con apoyo del CONICET, a la Universidad de Brandeis, donde pudo reanudar su contacto con Auslander.

Actualmente es Profesora Emérita de la Universidad Nacional del Sur, distinción que fue otorgada sólo a otros siete profesores en los cincuenta años de existencia de esa Universidad.

Se jubiló como miembro de la Carrera de Investigador del CONICET en la categoría de Investigador Principal y fue Directora por varios años del Instituto de Matemática de doble dependencia UNS – CONICET.

Ha publicado más de 40 trabajos en prestigiosas revistas internacionales, los cuales, según datos de MathSciNet, han sido citados 244 veces. En particular, el trabajo de 46 páginas Auslander, Platzeck, y Reiten, *Coxeter functors without diagrams*, publicado en Transactions of the American Mathematical Society en 1979, ha sido citado 60 veces, que es un número muy alto para un trabajo del área de álgebra.

En este trabajo se introduce un objeto que actualmente recibe el nombre de módulo APR en referencia a sus autores.

María Inés es considerada una de las líderes del grupo de representaciones de álgebras en el cono sur, habiendo influenciado con su investigación a varios grupos de Latinoamérica que trabajan en el área (Brasil, Uruguay, México).

Ha dictado numerosas conferencias por invitación en eventos internacionales de primer nivel y ha sido miembro del comité organizador de varios congresos.

Es destacable su labor como formadora de recursos humanos, habiendo dirigido 5 tesis de Doctor en Matemática, 3 tesis de Magister en Matemática, número también apreciable en la tradición matemática de nuestro país.

Cabe destacar que varios de sus alumnos e integrantes de su grupo de investigación son hoy investigadores reconocidos a nivel internacional.

Ha creado y dirige el grupo de investigación sobre representaciones de álgebras de Artin, que nuclea a investigadores de distintas universidades de nuestro país: Universidad Nacional del Sur, Universidad Nacional de Mar del Plata, Universidad San Juan Bosco de la Patagonia. En particular, tuvo una influencia decisiva en la formación del grupo de álgebra en la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Ha mantenido un fluido contacto y colaboración con matemáticos del exterior (Estados Unidos, Brasil, México, Uruguay, Noruega y Canadá), lo que ha favorecido el avance en la investigación y la actualización de los miembros del grupo que dirige.

Es un placer muy especial hacer entrega a la Dra. Platzeck del Diploma que la acredita como Académica Correspondiente.

Presentación realizada el 29 de abril de 2016.

PRESENTACIÓN DE LA ING. TERESA PÉREZ COMO ACADÉMICA TITULAR

Luis de Vedia

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Me toca la grata tarea de hacer ante Uds. la presentación formal de la Ing. Teresa Pérez como Miembro Titular de esta Academia, cuyos antecedentes habían sido oportunamente elevados por la Sección Ingeniería y que fuera elegida como miembro titular de la misma en la Sesión Plenaria de mayo de 2015.

La Ing. Pérez es Ingeniera Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, egresada en el año 1973 y ha realizado estudios de posgrado entre los que se destaca el *X Curso Panamericano de Metalurgia*, desarrollado en la Comisión Nacional de Energía Atómica en el año 1976. Ha realizado varios cursos de perfeccionamiento en su especialidad en el país, en Inglaterra y en Suiza.

Hasta 1977 fue Jefa de la Div. Metalurgia-Mecánica del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) y entre 1978 y 1988 Investigadora de la Gerencia de Investigación y Desarrollo, adscripta a la División Solidificación y Fundición, Dto. de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) finalizando como Jefa de la División Desarrollo del Departamento Instituto de Ensayos No Destructivos (INEND) de la CNEA.

Entre 1989 y 2010 se desempeñó como Investigadora en el Departamento de Materiales del Centro de Investigación y Desarrollo de Tenaris, llegando a Jefa del Departamento de Materiales y Corrosión y finalizando como Investigadora Principal de dicho organismo.

La Ing. Pérez ha recibido en 2003 el *Premio Jorge Sábató en Ingeniería Metalúrgica*, otorgado por la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la República Argentina; en 2013: *Premio Konex de Platino en Ciencia y Tecnología* y en el mismo año el *Premio Technical Achievement* de la Asociación Americana de Corrosión (NACE). Más recientemente, en 2015, recibió el *Fellow Award*, premio otorgado por NACE Internacional.

En lo que concierne a su actividad académica docente, ha alcanzado en el 2010 el cargo de Profesora Titular por concurso de oposición y antecedentes de la Cátedra de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.

Ha sido profesora invitada en numerosas instituciones del país y del extranjero, entre las que pueden destacarse entre otros su desempeño como Profesora Invitada en Escuela Normal Superior de Cachan – Universidad de París 6, en 2002, en la Universidad

Federal de Santa Catalina, Florianópolis, Brasil, y numerosos cursos dirigidos a la industria en la Argentina.

Ha dirigido 11 tesis de maestría en la Universidad Nacional de San Martín y 3 tesis de doctorado, en la Facultad de Ingeniería de la UBA, en el Instituto Sabato de la UNSAM y en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Ha actuado como jurado de tesis de Maestría y de Doctorado en varias oportunidades.

En lo que hace a su actividad en instituciones internacionales, entre 1995 y 2014 fue miembro del equipo de revisión de trabajos del *CO₂ in Wet Corrosion Hydrocarbon Containing Environment Symposium*, *Carbon Capture and Storage Symposium*, *Advances in Materials for Oil and Gas Production Symposium*, Chairperson del *Symposium on Advances in Materials for Oilfield Application*, Annual NACE Conference Corrosion, Chair Person del *New Developments on Metallurgy and Applications of High Strength Steels* organizado en Buenos Aires. Actualmente es Miembro del NACE (National Association on Corrosion Engineering) y de los Grupos de trabajo sobre *DCB Test Standardization*, *Metallurgy of Oil Field Equipment* and *Stepwise Cracking of Pipeline Steels*.

Ha actuado en la dirección de numerosos programas de investigación y en comisiones científicas. Es titular de 8 patentes de invención internacionales.

Ha publicado 24 trabajos en revistas internacionales con arbitraje y 68 trabajos en proceedings de congresos internacionales, 24 en congresos nacionales y posee otras 15 publicaciones técnicas en diversos medios.

Es por todo lo expuesto un gran gusto darle la bienvenida a nuestra Academia a la Ing. Teresa Pérez como miembro titular y desearle el mayor de los éxitos en esta nueva tarea.

Presentación realizada el 27 de mayo de 2016.

PRESENTACIÓN DEL DR. GALO SOLER-ILLIA COMO ACADÉMICO TITULAR

Roberto J. Fernández-Prini

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Tengo el placer de presentarles al Dr. Galo Soler-Illia, quien hoy se incorpora como Académico Titular a nuestra Academia. Al preparar esta presentación me detuve un instante ante la opción de leer su *currículum-vitae*, lo que llevaría a ocuparles bastante tiempo debido a su vasta y prolífica actividad científica, pero también sería una opción algo burocrática. O, más bien, inspirándome en el campo científico al que se ha dedicado el Dr. Soler-Illia, hacer una nanosemblanza del nuevo Académico: me incliné por esta segunda alternativa.

Tuve muy en cuenta que la incorporación de nuevos académicos para nuestra institución es un evento importante y que además en este caso se trata de incorporar a un investigador joven que ya es valorado internacionalmente. Así recordé la recomendación dada para la elección de rector en la Sorbona muchos siglos atrás: decía que debía elegirse "...un profesor en el que la edad no hubiere puesto demasiada circunspección (solemnidad)...", creo que Galo cumple plenamente con esta sugerencia.

Ahora vayamos a la nanosemblanza de nuestro nuevo Académico:

Investigador Principal del CONICET (desde 1-11-2012), Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes- CNEA.

Profesor Asociado UBA (DS, regular) por concurso (desde 09/2013), Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Decano del Instituto de Nanosistemas, Universidad Nacional de San Martín, (desde 01-2015).

Premios y distinciones locales e internacionales:

2013- Premio KONEX de Platino y Premio María Cristina Giordano de la Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica (compartido con el Dr. Borsarelli)

2012 - Wilsmore Fellow, University of Melbourne (Australia).

2010- Young Scholar Award, Pacificchem 2010.

2009- Premio Houssay, Distinción Investigador de la Nación Argentina, MINCyT, área *Química, Bioquímica, Biología Molecular*.

2006 - Premio Venancio Deloufeu en *Química* (ANCEFN, premio estímulo).
Mención-Premio Dupont-CONICET, proyecto *Óxidos nanoporosos funcionales para el desarrollo de aplicaciones*.

Su tesis doctoral la realizó y aprobó en la FCEN (UBA) bajo la dirección del Dr. Miguel A. Blesa (1998). Entre 1999 y 2002 fue becario externo de CONICET en la *Université P. et M. Curie* de París (Francia).

Desde allí retornó a Argentina, aunque es un viajero frecuente que en sus periplos da cuenta de sus logros científicos y así se ha relacionado con científicos en el exterior, lo que tuvo mucho valor para su actividad posterior.

Ha sido también Profesor invitado, *Université P. et M. Curie* en 2007, así como en la Universidad de Osaka 2014. Ha dirigido proyectos científicos nacionales y participado o dirigido proyectos internacionales con centros científicos de España, Francia, Eslovenia e Italia.

Ha dirigido hasta el presente 7 tesis de doctorado ya aprobadas y tiene 6 más en ejecución. Ha dirigido 11 investigadores y estudiantes del extranjero en pasantías, y aprendizaje de técnicas experimentales aplicables a la nanociencia y la nanotecnología.

Ha publicado unos 120 trabajos científicos, en su mayoría en revistas de alto impacto en su disciplina como *Chemistry of Materials*, *Angewandte Chemie*, *Chemical Communications*, *Journal of Materials Chemistry*, *Journal of Physical Chemistry (C)*, *Chemical Reviews*, *Langmuir*, entre otras. Varios de estos trabajos fueron especialmente destacados por las revistas donde se publicaron. Sus publicaciones científicas obtuvieron 7035 citaciones (excluyendo coautores).

Participó en la creación y organización de la Escuela de Síntesis de Materiales: Procesos sol/gel (2005) UBA/CNEA/UNSAM (curso de postgrado) con prácticas de laboratorio en donde colaboraron los Drs. S. Aldabe, R. Candal (UBA), A. Regazzoni (CNEA-UNSAM). Esta Escuela se continuó entre el año 2007 hasta el 2013 (UBA-UNSAM) con contenidos adaptados a la evolución del tema, incluyendo en ellos cursos avanzados dictados por científicos del exterior que fueron invitados a participar.

Fue también Conferencista Invitado, Semiplenario, o Plenario en numerosos Congresos Científicos nacionales, regionales e internacionales. Ha

realizado muchas exposiciones, por invitación, en el campo de la Divulgación Científica, una actividad que mucho le interesa.

Patentes:

- 1.- En España, por colaboración CONICET y CSIC (2006) y con publicación internacional (2008).
- 2.- En el país (CNEA-CONICET) “Procedimiento para un recubrimiento cerámico transparente antibacteriano...”, ya registrada.

En CNEA-CAC organizó su primer grupo de investigación en la Nanociencia (o LEGO-química de materiales) el que fue rápidamente conocido a nivel internacional como un centro científico de avanzada. Allí permaneció una década realizando investigación y dirigiendo el grupo que había formado.

Luego, en 2015, pasó a la Universidad Nacional de San Martín. Me parece importante resaltar que se preocupó por no dejar vacante su área de trabajo en la primera institución (CNEA-CAC), donde continúan investigado varios de sus discípulos, ahora a cargo del grupo, quienes cuentan con todo el equipamiento que se había reunido para realizar investigación, esencialmente proveniente de fuentes nacionales. Así el grupo que permanece en CNEA-CAC podrá continuar con su tarea de investigación. O sea que el Dr. Soler-Illia multiplicó su tarea de formación en el país de nuevos grupos de investigación en la importante y novedosa área científica de la Nanomateria. Este es un ejemplo a seguir: poblar nuevos grupos sin abandonar los grupos de proveniencia.

No me cabe duda alguna que el Dr. Galo Soler-Illia es un científico muy reconocido a nivel internacional, en un campo que tiene actualmente un gran crecimiento científico y tecnológico, y que su labor seguirá siendo un valioso aporte al desarrollo de la ciencia en Argentina y a su disciplina a nivel internacional.

Por todo esto, Galo seas muy cordialmente bienvenido!

Presentación realizada el 24 de junio de 2016.

PRESENTACIÓN DEL DR. IGAL SZLEIFER COMO ACADÉMICO CORRESPONDIENTE EN EVANSTON, Illinois, EEUU de NA

Roberto J. Fernández-Prini

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Uno de los acontecimientos más importantes de nuestra Academia es la incorporación de Académicos Titulares y Correspondientes (estos últimos, en gran número, son investigadores que residen en el exterior).

Me cabe el honor de presentarles al Profesor Igal Szleifer quien hoy se incorpora a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales como Académico Correspondiente en Evanston, Illinois (EE.UU. de NA.). Los méritos científicos del Prof. Szleifer son muchos y muy valiosos. Haré un resumen de ellos en esta presentación.

El Prof. Szleifer nació en Argentina desde donde emigró a Israel y allí realizó sus estudios de bachillerato y universitarios. En 1984 recibió el B. SC. (*cum laude*) y en 1989 el Ph. D. (*suma cum laude*), ambos en la Universidad Hebrea de Jerusalén (Israel). El tema de su tesis doctoral fue: *Statistical Thermodynamics of Amphiphilic Aggregates*.

Realizó una estadía posdoctoral en Cornell University (EE. UU.) bajo la dirección del Profesor Ben Widom, uno de los más destacados científicos en los temas de Termodinámica, Mecánica Estadística y los Fenómenos Críticos en Fluidos.

Fue Assistant Professor (1991 - 1997) y luego Associate Professor hasta el 2000, ambos cargos en la Purdue University (EE.UU.). Fue promovido a Full Professor en el 2000 continuando hasta el 2007, a partir de 2002 se desempeñó como Jefe de la División Fisicoquímica en Purdue University.

Desde 2007 es Christina Enroth-Cugell Professor of Biomedical Engineering, y en distintos períodos fue designado Profesor en los Departamentos de Química e Ingeniería Biológica y de Medicina en la Feinberg School of Medicine. Todos estos cargos en la Northwestern University en Evanston, Illinois (EE.UU.).

Distinciones y Premios:

Ha recibido numerosos premios y reconocimientos por sus méritos científicos, un resumen de ellos son Fullbright Specialist (2015), Premio Raices

en dos oportunidades (2007 y 2009), Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar Award (1997) y NSF Career Award .

Ha sido Visiting Professor en varias universidades de Europa, EE. UU. y Argentina.

Campos científicos en los que ha investigado:

El Prof. Szleifer comenzó su trabajo científico en el campo de los polielectrolitos vinculados a su vez a la formación de otras especies iónicas, lo que no solo lo condujo a penetrar más profundamente en la Fisicoquímica de los sistemas complejos, sino que progresivamente sus trabajos de investigación fueron cubriendo muchos aspectos modernos que son del mayor interés en la actualidad de la disciplina, como aquellos que tienen fuertes vínculos con la Física, la Biología y la Ingeniería Molecular. Ello está demostrado por los cargos académicos que fue ocupando a lo largo de su carrera.

Hoy es realmente un referente en temas de medicina molecular relacionados con el comportamiento fisicoquímico de sistemas complejos. Como ya De Gennes (Premio Nobel en Física en 1991) había indicado, muchos fenómenos en la evolución y desarrollo de los seres vivos complejos se deben a variados comportamientos fisicoquímicos que moldean aspectos de su morfología celular y de su comportamiento (dentro de lo denominado Materia Blanda). También se ha acercado a los aspectos dinámicos y termodinámicos de sistemas complejos y, finalmente, en el desarrollo desde el nivel atómico de las escalas tanto temporal como espacial, hasta el régimen macro/mesoscópico.

Publicaciones:

Ha publicado 217 trabajos originales en revistas de muy alto impacto, incluyendo JACS, PNAS, Langmuir, J. Phys. Chem., Phys. Rev. Lett., Macromolecules, Angew. Chem. y J. Chem. Phys. Varias de estas han sido *feature* o *cover articles* en varias de las revistas que publicaron sus trabajos. SCOPUS registra 7605 citaciones a sus trabajos, excluyendo citas de coautores. Ha colaborado con varios investigadores activos de Argentina lo que ha resultado en una docena de publicaciones conjuntas, con colegas del INQUIMAE. También ha dirigido o dirige en la actualidad a nueve jóvenes investigadores argentinos en estadías posdoctorales, y ha codirigido una tesis doctoral en Argentina.

Fue invitado a numerosos Congresos Científicos, entre ellos a varias Gordon Conferences, también fue Conferencista Plenario en varios Congresos y Simposios, incluyendo dos recientes reuniones en Argentina. Es destacable que esta prolífica producción incluya 44 artículos originales publicados en colaboración con estudiantes, alumnos de posdoctorado e investigadores de Argentina.

Ha sido miembro de los Comités Editoriales de varias revistas de importancia en su campo de actividad científica.

Subsidios:

Ha recibido subsidios del Advanced Energy Consortium, un importante subsidio de la Bill and Melinda Gates Foundation, varios subsidios de NSF, NIH y DOE.

Estos indudables y sobresalientes méritos científicos nos llevaron a invitarlo para que se incorporara como Académico Correspondiente de la ANCEF N en Evanston, Illinois (EE.UU.). Su trayectoria científica demuestra el interés que tenemos por contarle entre nuestros académicos.

Profesor Szleifer, reciba Ud. nuestra más cordial bienvenida!

Presentación realizada el 30 de setiembre de 2016.

APERTURA DEL ACTO DE ENTREGA DE PREMIOS DEL AÑO 2016

Roberto J.J. Williams

Presidente de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

El otorgamiento de nuestros premios anuales es una de las actividades más importantes de la Academia. Por una parte, otorgamos el Premio Estímulo a jóvenes científicos de edades menores a cuarenta años, en todas las áreas vinculadas con el quehacer de nuestra Academia: Química, Ciencias Biológicas, Ciencias de la Tierra, Matemática, Física, Astronomía y Ciencias de la Ingeniería. Cada año, numerosas instituciones realizan postulaciones a estos premios.

La Academia debe elegir un sub-conjunto reducido entre un conjunto de jóvenes brillantes, tarea que nos lleva una dedicación significativa porque tratamos de hacerla en la forma más justa que nos es posible. Quienes están aquí presentes, junto a sus familias y amigos son el resultado de esta difícil elección.

Por otra parte, cada año otorgamos también Premios Consagración en tres áreas específicas, que rotan anualmente. Las áreas elegidas este año son: Ciencias de la Tierra, Astronomía e Innovación Tecnológica. Los galardonados tienen una amplia trayectoria en sus respectivos campos de acción, con reconocido impacto a nivel nacional e internacional.

La Academia felicita a todos los galardonados y a continuación va a proceder a la entrega de los diplomas y medallas que acreditan los premios recibidos.

Presentación realizada el 15 de diciembre de 2016.

PREMIOS

“Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

- Año 2016 -

PREMIOS CONSAGRACIÓN “Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

Sección de Ingeniería (en *Innovación Tecnológica*): *Dr. Ing. Carlos Muravchik*

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas (en *Ciencias de la Tierra*): *Dr. Carlos O. Limarino*

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

Sección de Matemática, Física y Astronomía (en *Astronomía*): *Dra. Gloria Dubner*

Instituto de Física y Astronomía del Espacio (UBA/CONICET).

PREMIOS ESTÍMULO “Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales”

Sección de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología:

Premio en Ciencias de la Ingeniería: *Dr. Ing. Leandro E. Di Persia*

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas de la U.N.Litoral.

[Investigador Asistente del CONICET; Profesor Adjunto, UNL, Santa Fé]

Sección de Ciencias Químicas, de la Tierra y Biológicas: *Premio Estímulo Carlos Berg* en Ciencias Biológicas: *Dr. Pablo A. Manavella*

Instituto de Agrobiotecnología el Litoral (IAL) y Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fé.

[Investigador Adjunto del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UNL]

Premio Estímulo Enrique M. Hermitte en Ciencias de la Tierra: *Dr. Maximiliano Naipauer*

Instituto de Estudios Andinos Don Pablo Grober (UBA-CONICET).

[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UNLP]

Premio Estímulo Raúl Wernicke en Química: *Dra. Estela Soledad Cerutti*
INQUISAL (UNSL-CONICET), Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia,
Universidad Nacional de San Luis.
[Investigadora Independiente del CONICET; Profesora Asociada (DE), UNSL]

Sección de Matemática, Física y Astronomía:

Premio Estímulo en Matemática: *Dr. Leandro Vendramin*
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UBA]

Premio Estímulo en Física: *Dr. Augusto S. Roncaglia*
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.
[Investigador Adjunto del CONICET; Profesor Adjunto, UBA]

Premio Estímulo en Astronomía: *Dra. Claudia G. Scóccola*
Facultad de Ciencias Astronómicas y Geofísicas de la U.N. de La Plata
[Investigadora Adjunta del CONICET; Jefe de Trabajos Prácticos, UNLP]

RESTOS DE EXPLOSIONES DE SUPERNOVA VISTOS A TRAVÉS DEL ESPECTRO

Gloria M. Dubner

Instituto de Astronomía y Física del Espacio (CONICET-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires); CC 67 - Suc. 28
C1428ZAA-Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.
Email: gdubner@iafe.uba.ar

Resumen

Las Supernovas (SN) son uno de los eventos más espectaculares y energéticos del Universo. Los Remanentes de Supernova (RSN) son las estructuras que resultan de dichas explosiones estelares. Su evolución modifica en forma irreversible las propiedades físicas y químicas de su entorno, convirtiéndose así en un laboratorio único para investigar condiciones extremas, imposibles de alcanzar en laboratorios terrestres. Pueden radiar por miles de años y a través de todo el espectro electromagnético, pero las características de dicha radiación varían de una banda espectral a otra. Este trabajo presenta una breve síntesis de la información que aportan los telescopios operando en diferentes rangos espectrales, desde ondas de radio hasta los rayos gamma de muy alta energía.

Palabras clave: Remanentes de Supernova; radiación de sincrotrón; emisión en radio; infrarrojo; óptico; rayos X; rayos gamma.

Abstract

Supernova Remnants seen through the spectrum. Supernovae (SN) are one of the most spectacular and energetic events in the Universe. Supernova Remnants (SNR) are the structures created after such stellar explosions. Their evolution irreversibly modifies the physical and chemical properties of the surroundings, thus becoming a laboratory unique to investigate extreme conditions, impossible to be attained in terrestrial laboratories. The SNRs can radiate during thousands of years and throughout the whole electromagnetic spectrum, but the characteristics of the radiation vary from one spectral band to the other. This article presents a brief synthesis of the information provided by telescopes operating in different spectral ranges, from radio waves to the very energetic gamma rays.

Key words: Supernova remnants; synchrotron radiation; radio emission; infrared; optical; X-rays; gamma-rays.

1. Introducción

Si trazamos una línea temporal podemos ubicar el nacimiento de la materia, la energía, el tiempo y el espacio, es decir origen del Universo, hace unos 13800 millones de años. Alrededor de 4500 millones de años atrás, la formación del planeta Tierra y sólo unos 700 millones de años más tarde (hace unos 3800 millones de años), podemos señalar el inicio de la formación de estructuras moleculares grandes y complejas con determinadas propiedades que luego permitieron la aparición de organismos vivos, originando la biología terrestre. Esa evolución tan rápida (en tiempos astronómicos) desde la formación del planeta hasta la aparición de vida, tuvo entre otras causas el hecho que el planeta contaba ya en su inventario con una buena dotación de átomos más pesados que el H fabricado al inicio del Universo, es decir átomos procesados en el seno de las estrellas y luego liberados al espacio. El nexo imprescindible entre el H primordial y la formación de organismos primitivos, es necesariamente una explosión de supernova (SN) que debe haber ocurrido en el pasado en la vecindad solar, enriqueciendo el gas interestelar (con el que más tarde se formarían el Sol y sus planetas) con átomos como el C, O, N, Ca, Fe, etc., que se formaron por fusión termonuclear en el interior de estrellas. De no mediar una violenta explosión, las estrellas se hubieran enfriado y apagado silenciosamente, guardando para sí los átomos que procesaron en su interior a lo largo de los millones de años que brillaron.

La conexión de la vida en nuestro planeta con las SN, es sólo una de las facetas apasionantes de su estudio. Los remanentes de las explosiones de SN también pueden ser el origen de los rayos cósmicos galácticos [1], son los grandes modificadores de la dinámica de las galaxias creando burbujas, túneles y chimeneas con tamaños de centenares de años luz, cambian en forma irreversible la física y la química en un gran espacio alrededor, induciendo la formación (y también la destrucción) de variadas especies moleculares y de polvo interestelar. Finalmente, los RSN forman algunas de las nebulosas más bellas que pueden verse en el cielo.

Cuando una estrella explota como SN, en instantes y en una región casi puntual del espacio se libera al espacio unos 10^{51} erg de energía térmica y mecánica, entre 5 y 10 masas solares de materia estelar salen eyectadas a velocidades de varios miles de km/s, en el momento de la explosión brilla como todas las estrellas de la galaxia anfitriona, como miles de millones de soles brillando en un punto (tal como puede apreciarse en la Fig. 1) y en el centro puede quedar latiendo una pequeña estrella hiper-compacta (y como se verá una de las formas más densas de la materia), y eventualmente hasta un agujero negro. Así las SN se convierten en laboratorios celestes invalorable para investigar la física de los extremos.



Fig. 1. Imagen de la galaxia UGC 9379 antes (izq.) y después (der.) de la explosión de la supernova catalogada como SN 2013cu, que ocurrió a 330 millones de años luz de la Tierra y fue detectada el 3 de mayo de 2013 por *el intermediate Palomar Transient Factory* (iPTF, un relevamiento robótico del cielo para descubrir muy tempranamente estos fenómenos). La explosión fue probablemente el resultado del colapso gravitacional de una estrella muy masiva, de tipo Wolf-Rayet (Crédito: [2]).

Brevemente, las SN vienen en dos modelos dependiendo de la masa de la estrella que colapsa. Las grandes estrellas con una masa típicamente mayor que 8 veces la masa del Sol, sufren un colapso gravitacional cuando hacia el final de sus vidas no les alcanza su combustible nuclear para contrarrestar con presión de radiación la tremenda fuerza de gravedad que tiende a compactarlas y el núcleo “implota”, las masivas capas externas rebotan en ese carozo hiperdenso y salen eyectadas el espacio a miles de km/s. En el centro se forma una estrella de neutrones¹ que puede quedar latiendo como un pulsar por millones de años. El pulsar, a su vez, inyecta al espacio poderosos campos magnéticos y partículas relativistas dentro de un haz estrecho (que puede detectarse desde Tierra como si fuese un faro en la Galaxia girando hasta miles de veces por segundo), y puede formar a su alrededor una nebulosa de viento de pulsar (NVP). Estas supernovas pertenecen a los tipos Ib, Ic y II. Las SNII, a su vez, se clasifican en SNII-L y SNII-P, según si la luz en los primeros meses decrece en forma lineal (L) o con forma de plateau (P).

Por otro lado, las estrellas de baja masa pueden vivir miles de millones de años (al ser más pequeñas la gravedad no es tan intensa y les basta con su combustible nuclear para sobrevivir mucho tiempo). Pero si son parte de un sistema binario formado, por ejemplo, por un par de estrellas enanas blancas, al final de sus vidas esa interacción puede desequilibrar a una de ellas y la lleva a sufrir un colapso termonuclear (por detonación o deflagración) y

¹ Una cucharita de material neutrónico puede pesar 10.000 millones de toneladas, y su campo magnético es unas 10 millones de veces más intenso que el campo terrestre.

explota por una reacción nuclear en cadena, imparable, que la desintegra completamente en fracción de segundos. Esta catástrofe estelar es uno de los eventos explosivos más energéticos del Universo. Se conocen como SN Ia y son las más brillantes. Al ser tan brillantes se las puede detectar hasta los confines del Universo visible, siendo una valiosa herramienta para investigar tamaño, forma y destino del mismo.

La deposición prácticamente instantánea de una enorme cantidad de energía y materia en un volumen muy pequeño, origina una onda explosiva en el plasma que se expande supersónicamente. Esa onda explosiva barre, comprime y calienta a temperaturas de millones de grados el gas circumestelar al principio y luego el medio interestelar. El borde delantero de esa perturbación se conoce como frente de choque, el cual actúa como una pared invisible a través de la cual cambian dramáticamente las condiciones físicas (densidad, temperatura, presión, etc.) del gas. Ese frente de choque se expande, barriendo como una topadora todo el material que encuentre a su alrededor creando una cáscara en expansión. La interfase entre los trozos de estrella eyectados y el gas interestelar chocado se denomina discontinuidad de contacto, la cual está normalmente sujeta a inestabilidades fluidodinámicas. En la expansión de la onda explosiva se crea también un choque inverso que marcha hacia el centro de la explosión. La estructura y los productos al momento de la explosión y durante la evolución (material estelar eyectado, los objetos centrales y la cáscara en expansión) constituyen lo que se denomina remanente de supernova (RSN). La Fig. 2 muestra en forma esquemática los distintos componentes descriptos.

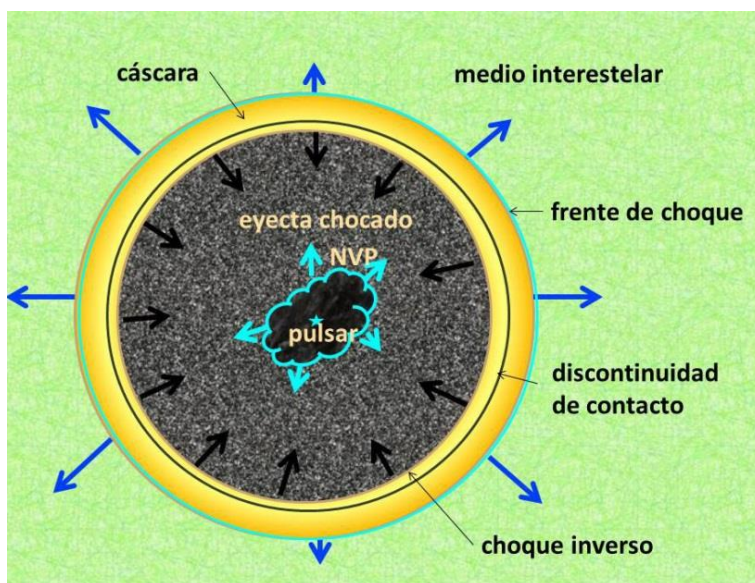


Fig. 2. Modelo esquemático de un remanente de supernova indicando las diferentes componentes. En este caso, al tener en su interior un pulsar y una NVP, corresponde al remanente de un colapso gravitacional (producto de SNIb, SNIc y SNIId). Para el caso de un colapso termonuclear (SNIa), todo es idéntico, pero sin los componentes centrales.

2. Remanentes de Supernova

La apariencia real de los RSN en el espacio dista bastante en general del anillo simplificado ilustrado en la Fig. 2. Tanto la morfología como las propiedades físicas están determinadas por varios factores, tanto intrínsecos como extrínsecos. Los factores intrínsecos incluyen las características de la estrella precursora, el tipo de explosión que sufrió o la presencia de una estrella de neutrones. Entre las causas extrínsecas, las propiedades del medio ambiente en el que tiene lugar la expansión del RSN influyen fuertemente en su morfología y dinámica evolutiva. Un RSN expandiéndose en un ambiente de muy baja densidad (por ejemplo dentro de una burbuja creada previamente por los vientos de la estrella pre-supernova) seguramente conservará su apariencia cuasi-esférica por mucho más tiempo que un RSN expandiéndose entre nubes densas (por ejemplo cerca del complejo molecular en el que nació la estrella pre-supernova).

Históricamente los RSN se han clasificado en tres grandes grupos: los de tipo cáscara (una cáscara hueca formada por el material barrido por la onda de choque que emite radiación de sincrotrón); los de centro lleno (que son básicamente nebulosas creadas por las estrellas de neutrones, o NVP); los compuestos, que reúnen ambas características. En los últimos años se ha agregado un cuarto modelo, los RSN de morfología mixta (formados por una cáscara emisora de ondas de radio y el centro lleno de radiación X de origen térmico) [3, 4]. La naturaleza, sin embargo, es bastante más compleja y una gran proporción de RSN desafía cualquier clasificación morfológica.

En nuestra Galaxia, hay 294 RSN firmemente identificados [5]. Los RSN pueden radiar su energía a través de todo el espectro electromagnético, pero son principalmente radio fuentes. El 95% ha sido detectado con radiotelescopios (sólo 20 RSN de la Vía Láctea no han sido observados, o están pobremente definidos en radio). En tanto que en rayos X se detectó sólo el 40%, en luz visible un 30%, en rayos gamma en el rango de los GeV un 10% y sólo un 8 % fue descubierto emitiendo en los TeV. En tanto que en nuestras galaxias vecinas, las Nubes de Magallanes, sólo 4 de los 84 RSN identificados no fueron detectados aún en ondas de radio. Las observaciones con radiotelescopios son así una herramienta poderosa para investigar las características físicas y para descubrir nuevos RSN en nuestra Galaxia y en galaxias vecinas. Pero, como veremos a continuación, para comprender las propiedades de estos objetos que reúnen en sí trazas de la estrella precursora, peculiaridades del proceso explosivo que los formó, características del vecindario donde explotó y los rasgos adquiridos durante su evolución por la interacción de las ondas de choque con el medio interestelar (MIE) circundante, hacen falta todas las herramientas posibles, y cada banda del espectro electromagnético aporta información diferente y complementaria. Haremos entonces una recorrida por las diferentes visiones de los RSN, sin un orden particular salvo un listado del conocimiento que pueden aportar.

2.1. Los RSN en el rango óptico

En la banda de luz visible, los RSN se descubren por combinación de imágenes en la línea de $H\alpha$ y por emisión del S una vez ionizado (línea prohibida [SII]). Básicamente, si una nebulosa tiene un cociente de líneas $[SII]/H\alpha > 0.4$ y forma aproximadamente circular, es un RSN. Si, en cambio, se mide una tasa $[SII]/H\alpha \sim 0.1$ a 0.3 , probablemente se trate de una nebulosa fotoionizada o una nebulosa planetaria. Esto es porque la onda de choque en el MIE produce fuerte [SII] y otras líneas de baja excitación en la zona de enfriamiento y recombinación detrás del choque.

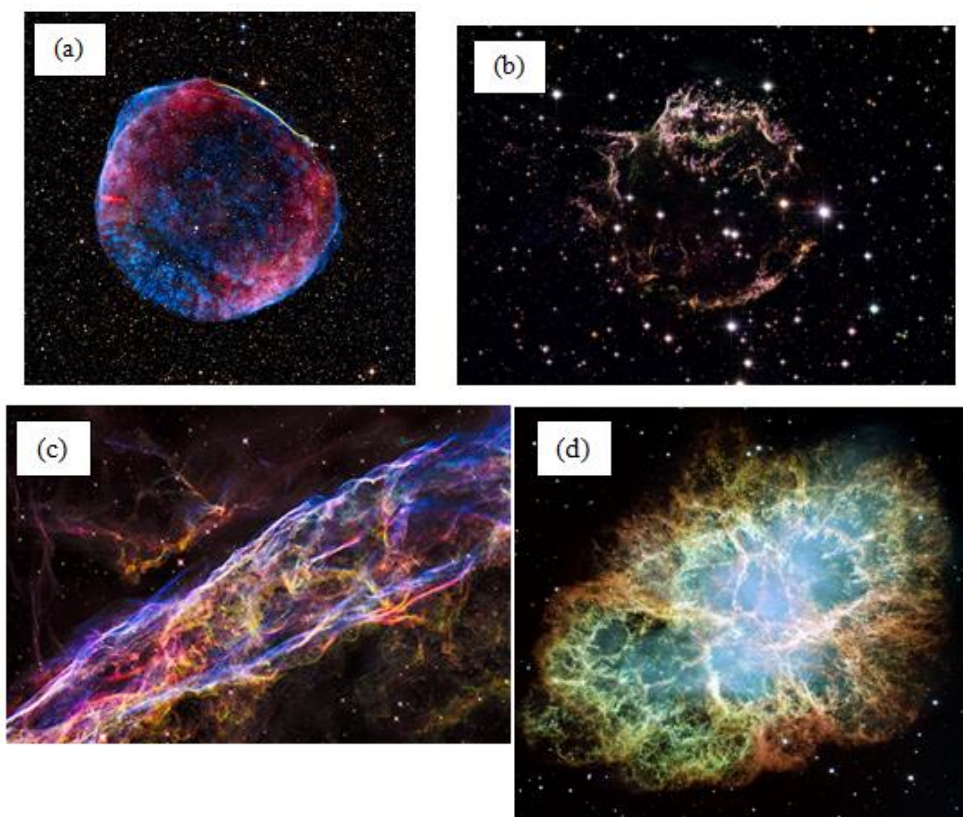


Fig. 3. (a) remanente de SN1006 observado en rayos X (mostrado en rojo y azul) y óptico (blanco), donde la fuerte emisión en líneas de Balmer en la delgada banda plana (ángulo superior derecho de la fuente) marca la interacción del choque con una nube fría de H; (b): RSN Cassiopea A observado con Hubble Space Telescope (HST) en tres líneas atómicas (S en rojo y lila, H y N en azul y O en verde). Como éste es un RSN muy joven (edad estimada en unos 300 años), lo que emite luz son los trozos de material estelar eyectado en la explosión (c): detalle de la emisión óptica del RSN Cygnus Loop en una porción de su periferia observada con HST. En rojo, H interestelar, en verde S excitado por choques y en azul O. Aquí la emisión reúne trazas del pasado, del vecindario y de la interacción actual. (d) Nebulosa del Cangrejo observada con HST. En azul la radiación continua, en rojo líneas de OIII y en verde SII. Es una red de filamentos térmicos producidos por fotoionización y por enfriamiento radiativo detrás del choque (Créditos: NASA-ESA; STScI, NASA; y J. J. Hester, Arizona State U./NASA NASA, ESA and Allison Loll/Jeff Hester, Arizona State University, respectivamente).

Cuando el espectro está dominado por líneas de Balmer del H, está indicando que son choques de alta velocidad, no radiativos, que se propagan en medios parcialmente neutros. Estos estudios son muy útiles para conocer la velocidad de expansión del frente de choque. Cuando se detecta mucha emisión de O, es muy probable que sean RSN jóvenes, donde la presencia del material de la estrella precursora todavía es muy notable (más tarde, por la expansión del RSN ese material histórico se diluye en el espacio y no se detecta más). En otros casos, lo que brilla en forma de filamentos emitiendo distintas líneas, no es el RSN mismo, sino el MIE que fue chocado y se está enfriando radiativamente (es una emisión caracterizada por la presencia de líneas prohibidas). La Fig. 3 ilustra distintos orígenes de la emisión óptica asociada a RSN.

A partir de observaciones en el óptico se puede conocer la composición de la estrella precursora, la localización y velocidad del frente de choque, la existencia de simetrías/asimetrías en la explosión (y de allí comprender el mecanismo más probable que llevó a la destrucción de la estrella), la composición del gas circundante, etc.

2.2. Los RSN en infrarrojo (IR)

La emisión IR que se observa en RSN tiene distintas componentes. Entre otros, puede ser radiación de sincrotrón o continuo térmico (gas calentado a temperaturas para emitir como cuerpo negro en la banda infrarroja). Por regla general, si la emisión IR correlaciona espacialmente con emisión en rayos X es seguramente radiación producida por polvo calentado colisionalmente en el gas chocado. Si correlaciona con filamentos ópticos, debe ser polvo calentado radiativamente dentro de los filamentos. Además del continuo térmico emitido por polvo calentado, el gas chocado (externo al RSN) se enfría a través de la emisión de líneas atómicas y moleculares que pueden caer en el rango de IR cercano o medio. La detección de líneas IR de hidrógeno molecular traza regiones de interacción entre RSN y nubes moleculares. También con telescopios infrarrojos se puede detectar líneas atómicas de estructura fina: CII, NII, NIII, OI, OIV, FeII, etc. (choques rápidos en gas moderadamente denso). La Fig. 4 muestra ejemplos de emisión infrarroja observada en RSNs ilustrando distintos orígenes.

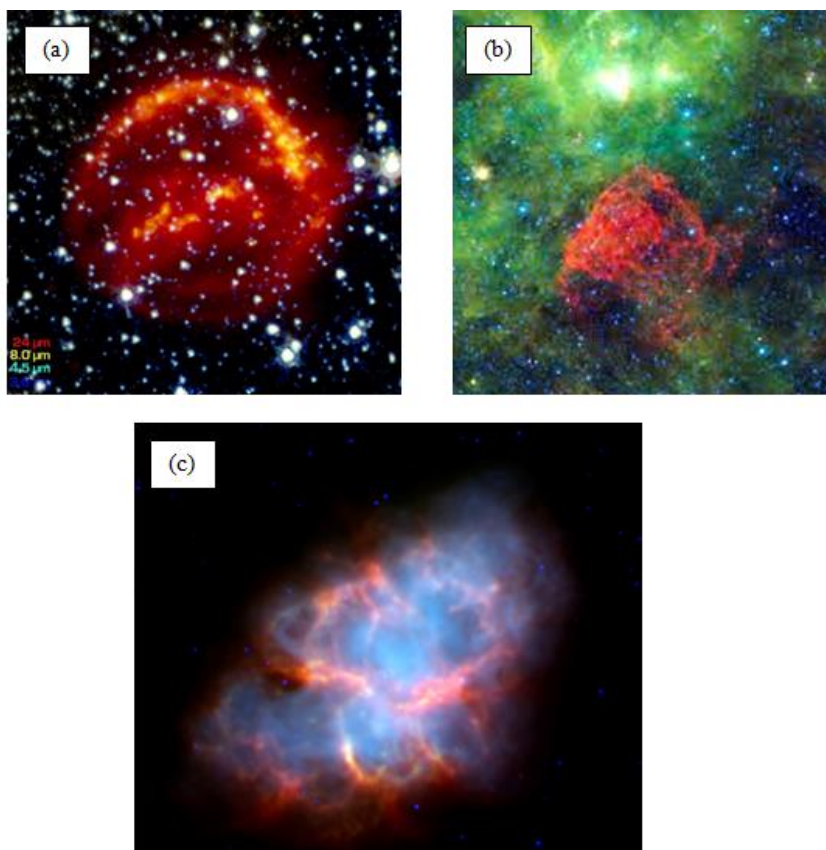


Fig. 4. (a) El RSN de Kepler observado con el satélite Spitzer en 24 μm (rojo), 8 μm (amarillo) 4.5 μm (cyan) y 3.6 μm (azul). Se observa polvo de origen circum-e inter-estelar calentado por el choque del RSN. (b) El RSN Puppis A (los filamentos rojos) observado con WISE en 4 bandas IR (3.4 y 4.6 μm en azul y cyan, son principalmente estrellas; en 12 y 22 μm (verde y rojo) corresponde a polvo calentado por choques. (c) La Nebulosa del Cangrejo observada con el telescopio Spitzer en una combinación de emisión de sincrotrón (azul) y emisión térmica. (Créditos: NASA,ESA/JPL-Caltech/ R. Sankrit & W. Blair; NASA/JPL-Caltech/UCLA y [6], respectivamente)

A partir de las observaciones en el infrarrojo se puede conocer: la presencia de polvo y de allí investigar el rol de las SN en formación/destrucción de granos de polvo; se pueden identificar sitios de interacción del frente de choque con MIE denso y estimar temperatura, tamaño, composición del polvo chocado.

2.3. Los RSN en rayos X

En los RSN de tipo “cáscara”, la emisión en rayos X tiene forma de cáscara hueca (con geometría bastante circular si se trata de remanentes jóvenes, donde las inhomogeneidades del MIE no los afectaron demasiado todavía), pero la emisión en esta banda espectral puede tener dos orígenes físicamente muy distintos. Puede tratarse de emisión térmica originada en un

plasma ópticamente fino calentado a $T \sim 10^6$ K por el pasaje de la onda de choque (como se observa por ejemplo en el RSN Cassiopea A, Fig. 5a).

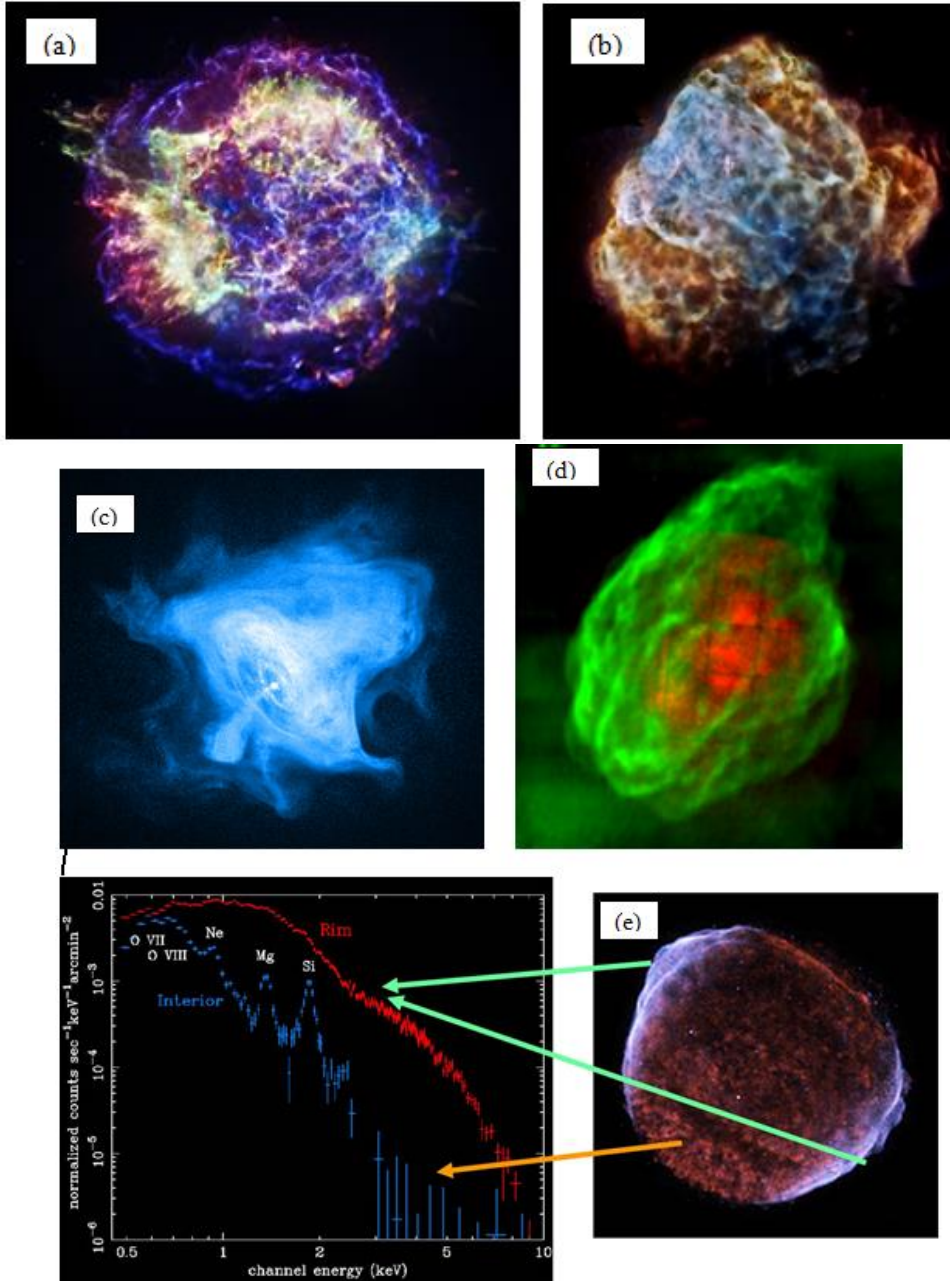


Fig. 5. (a) El RSN Cassiopea A observado en distintos rangos de energía en rayos X por el telescopio Chandra. (b) Puppis A observado por Chandra y XMM-Newton en distintas bandas de energía en rayos X. (c) imagen profunda del centro de la Nebulosa del Cangrejo en rayos X donde se observa la estrella de neutrones central y un jet, (d) RSN W44 observado en radio (en verde) y en rayos X (en rojo), (e) SN1006, imagen y espectros: Emisión no térmica (en azul) y térmica (en rojo). Las líneas de emisión de especies altamente ionizadas como C, N, O, Fe, Ne Mg, Si, S y Ca, son excitadas por el pasaje de una onda explosiva en el MIE (Créditos: NASA/CXC/MIT/UMass Amherst/M.D.Stage et al.; [7]; [8]; [9] y [10], respectivamente).

Este tipo de emisión a veces muestra estructuras muy complejas, como en el caso del RSN Puppis A (Fig. 5b), donde la emisión tiene una estructura “celular” debido a la expansión del frente de choque en un medio probablemente muy inhomogéneo.

Pero también hay cáscaras que emiten rayos X de origen no térmico, por radiación de sincrotrón, a partir de electrones acelerados hasta velocidades relativistas orbitando en líneas de campo magnético intenso (como en el remanente de la SN1006, que en la Fig. 1a aparece desplegada en una combinación de luz visible en blanco, rayos X duros de origen no térmico en azul, y rayos X blandos, de naturaleza térmica en rojo). En el caso de los RSN de “centro lleno” o PWN, la radiación X es puramente no-térmica, alimentada por la estrella de neutrones central (como en la Nebulosa del Cangrejo, Fig. 5c). En los RSN de morfología mixta, la cáscara envolvente emite en ondas de radio, y el plasma interior, de baja densidad y muy caliente, emite radiación X térmica (como en el RSN W44, Fig. 5d).

A partir de observaciones en rayos X se puede conocer: la existencia de simetrías/asimetrías en la explosión; la composición de la estrella precursora y si hubo mezclas convectivas de especies atómicas; la temperatura, composición, distribución y estado de ionización del material sintetizado y eyectado en la explosión y del MIE y circumestelar; la localización y velocidad de expansión del frente de choque. Estas observaciones también permiten poner cotas sobre mecanismos de aceleración de partículas.

2.4. Los RSN en rayos gamma

Esta es la ventana más nueva de exploración de RSN. Hasta la fecha se han identificado 62 fuentes en el rango de los TeV asociadas a eventos explosivos (RSN interactuando con nubes moleculares, cáscaras, pulsares, nebulosas de viento de pulsares, etc.) y 30 fuentes GeV (1 – 100 GeV) que son probables RSN + 14 marginalmente asociadas.

La radiación con energías del orden de los TeV pueden producirse a través del scattering Compton inverso de fotones (principalmente del fondo cósmico) por electrones relativistas acelerados por el fuerte choque del RSN [11], o también por bremsstrahlung no térmico de electrones chocando con gas ambiente. Ambos son mecanismos leptónicos (como el caso ilustrado en la Fig. 6). Otra vía de producción de emisión TeV es a través del decaimiento de piones neutros creados por colisiones protón-protón (entre protones relativistas y protones del medio ambiente denso). Este sería un origen hadrónico de la emisión [11]. Hay, sin embargo, una ambigüedad experimental en la población de partículas responsable por la emisión y tanto la emisión de origen leptónico, como hadrónico pueden igualmente ajustar la distribución espectral de energía observada.

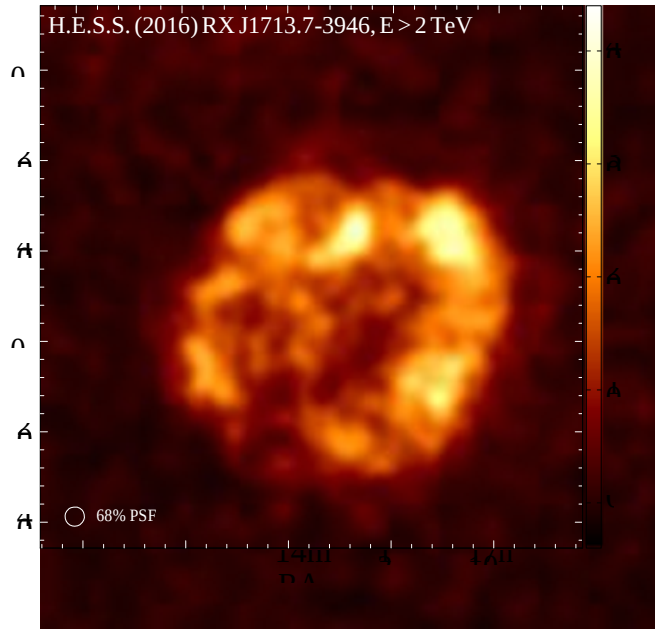


Fig. 6: Mapa H.E.S.S. de emisión de rayos gamma en el rango de los TeV del RSN RX J1713.7-3946 (Crédito: [12]).

2.5. Los RSN en ondas de radio

Antes de la existencia de la radioastronomía, se conocían sólo 2 RSN (los remanentes históricos del Cangrejo y de Kepler). Las observaciones de RSN con radiotelescopios revolucionaron el conocimiento de estas fuentes. Los estudios de RSN realizados con radiotelescopios permiten investigar la morfología, delimitar la ubicación actual del frente de choque en expansión, conjeturar los efectos de la interacción con el MIE circundante, identificar los sitios de aceleración de partículas a través del estudio de variaciones en el espectro, e investigar el acoplamiento entre el viento relativista de la estrella de neutrones central y el plasma circundante. Por otro lado, al ser la radiación de sincrotrón linealmente polarizada por naturaleza, las observaciones en radio permiten inferir (tras corregir por rotación de Faraday) la orientación y el grado de orden de los campos magnéticos. Conociendo la distancia a la fuente, esta información de carácter más cualitativo, puede convertirse en parámetros físicos cuantitativos como edad, tamaño, energía, etc. e investigar su estado evolutivo y su relación con el entorno.

Entre toda la información física que se puede extraer analizando observaciones en ondas de radio de los RSN, el estudio de la morfología es particularmente relevante, ya que en la mayoría de los casos el único intervalo del espectro que revela a los RSN en toda su extensión es en ondas de radio. Además, utilizando radio-interferómetros se pueden investigar la distribución de brillo y estructuras con una resolución espacial similar a las del óptico o rayos X.

El análisis de la distribución de brillo de la emisión de sincrotrón puede aportar evidencias sobre el antes (como la existencia de simetrías en la explosión misma) y el después (si hay deformaciones por interacción del choque con nubes externas) de la explosión. La Fig. 7 ilustra diferentes morfologías de RSN observados en ondas de radio con alta resolución angular.

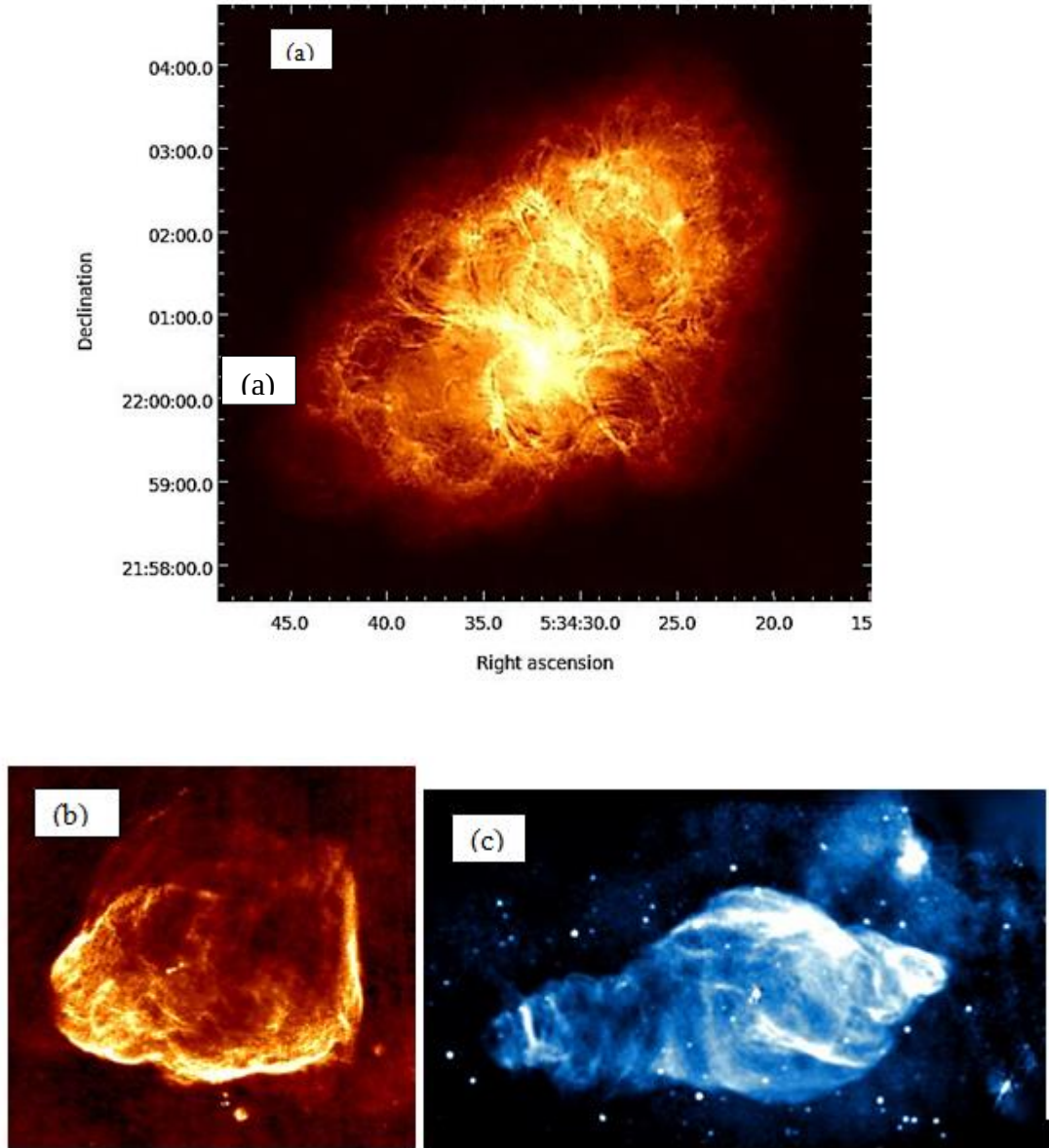


Fig. 7: (a) La Nebulosa del Cangrejo observada con el radiotelescopio Very large Array (NRAO) con una resolución angular mejor que el segundo de arco, donde se pueden resolver los filamentos y arcos de origen magnético que emiten radiación alimentada por el pulsar central. (b) RSN G18.8-0.3 en ondas de radio. (c) RSN W50 observado con VLA; el remanente quasi-esférico está deformado por la acción de dos jets inyectados por el objeto compacto central SS433 (posible agujero negro) (Créditos: [13]; The VLA FIRST Survey; y [14], respectivamente.)

3. Conclusiones

Como se ha intentado describir muy brevemente, el estudio de los RSN es multifacético y permite abordar experimentalmente algunos de los problemas más complejos de la física ya que ofrecen laboratorios con condiciones imposibles de alcanzar en Tierra. Son uno de los fenómenos más energéticos del Universo, son prácticamente la única vía de acceso para conocer el interior de las estrellas, en el transcurso de su evolución muestran la acción de ondas de choque con números de Mach 10 a 100 veces superiores a los de laboratorio e interactuando con plasmas de densidades, temperaturas y presiones muy variados. Todas esas condiciones se reflejan en emisiones muy diferentes a lo largo de todo el espectro electromagnético, y el análisis de su interrelación es una de las fuentes más ricas de investigación de la física y la química del espacio. El estudio de los RSN es un campo en constante expansión en la investigación astrofísica actual.

En el Instituto de Astronomía y Física del Espacio (IAFE, CONICET-UBA) Argentina hay un grupo de investigadores que desde hace varias décadas aborda este estudio utilizando los mejores telescopios del mundo, tanto terrestres como espaciales, para investigar los RSN y su impacto en el gas interestelar que los rodea.

Agradecimientos

Agradezco muy especialmente a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el premio que me otorgó.

Referencias

- [1] G.M. Castelletti, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex., Fís. Nat.* 64, 73 (2012).
- [2] A. Gal-Yam, I. Arcavi, E.O. Ofek, S. Ben-Ami, S.B. Cenko, M.M. Kasliwal, Y. Cao, O. Yaron, D. Tal, J.M. Silverman, y 10 co-autores, *Nature* 509, 471 (2014).
- [3] G.M. Dubner & E. B. Giacani, *Astronom. Astrophys. Rev.* 23, 3 (2015).
- [4] G.M. Dubner, En: *Handbook of Supernovae* (A. W. Alsabti y P. Murdin, Eds.), Springer International Publishing, Suiza. DOI: 10.1007/978-3-319-20794-0_91-1, en prensa.
- [5] D.A. Green, *A Catalogue of Galactic Supernova Remnants*, <http://www.mrao.cam.ac.uk/surveys/snrs/> (2014).
- [6] T. Temim, R. Gehrz, C. Woodward, T. Roellig, N. Smith, L. Rudnick, E. Polonski, K. Davidson, Y. Lunming & T. Onaka, *Astronom. J.* 132, 1610 (2006).
- [7] G. Dubner, N. Loiseau, P. Rodriguez-Pascual, M.J.S. Smith, E. Giacani,

- & G. Castelletti, *Astronom. Astrophys.* 555, 9 (2013).
- [8] F. Seward, W. Tucker & R. Fesen, *Astrophys. J.* 652, 1277 (2006).
- [9] E. Giacani, G. Dubner, N. Kassim, D. Frail, W.M. Goss, P. Winkler, & B. Williams, *Astronom. J.* 113, 1379 (1997).
- [10] R. Shelton, K. Kuntz & R. Petre, *Astrophys. J.* 611, 906 (2004).
- [11] F. Aharonian & HESS Collaboration, *Astronom. Astrophys.* 449, 223 (2006).
- [12] HESS Collaboration, *Astronom. Astrophys.*, en prensa (astro-ph.HE 1609.0867) (<https://arxiv.org>).
- [13] G. Dubner, G. Castelletti, O. Kargaltsev, G.G. Pavlov, M. Bietenholk, & A. Talavera, *Astrophys. J.*, 840, 82.
- [14] G. Dubner, M. Holdaway, M. Goss & I.F. Mirabel, *Astronom. J.* 116, 1842 (1998).

Manuscrito recibido el 17 de abril de 2017.

Aceptado el 28 de abril de 2017.

SEPARACIÓN CIEGA DE FUENTES SONORAS: REVISIÓN HISTÓRICA Y DESARROLLOS RECIENTES

Leandro Ezequiel Di Persia

Instituto de Investigación en Señales, Sistemas e Inteligencia computacional sinc(i), Universidad Nacional del Litoral (UNL) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Ciudad Universitaria – Ruta Nacional 168 – 4° piso, CP3000, Santa Fe, Argentina
E-mail: ldipersia@sinc.unl.edu.ar

Resumen

La separación ciega de fuentes sonoras apunta a obtener las fuentes sonoras que generaron un determinado campo sonoro, a partir de mediciones registradas del mismo con uno o más micrófonos. El escenario típico es el llamado *cocktail party*, en el cual múltiples hablantes están dialogando, y las personas son capaces de focalizarse en una conversación, ignorando las demás fuentes sonoras que los rodean. Esto que las personas podemos hacer en forma transparente, se ha presentado como un problema muy difícil de resolver cuando se trata de dispositivos electrónicos que deben captar el sonido ambiente, segregarlo y extraer información de las fuentes individuales. El problema es más complicado cuantas más fuentes sonoras haya, cuanto mayor sea el tiempo de reverberación del recinto, y cuantos menos micrófonos en relación al número de fuentes activas se disponga. En este artículo se realizará una revisión del tema, repasando en particular los métodos de separación ciega de fuentes en el dominio frecuencial, realizando un repaso histórico del desarrollo del área y de los métodos más recientes.

Palabras clave: separación ciega de fuentes sonoras; reverberación; dominio tiempo-frecuencia; análisis de componentes independientes.

Abstract

Blind sound source separation: historical revision and recent developments. The blind sound source separation task aims at obtaining the sound sources that produced a specific sound field, from measurements of the same obtained using one or more microphones. The typical setup is that of a cocktail party, in which multiple people are talking to each other and humans have the capability of focusing in a particular conversation, ignoring the other sound sources surrounding them. This task, that human beings can perform in a transparent way, is a very hard to solve problem when dealing with electronic devices that must capture the sound, separate the sources and extract

information from individual sources. The problem grows in complexity as the number of sound sources is increased, as the reverberation time of the environment increases, and also when the number of available microphones is small compared to the number of active sound sources. In this article, a review on this subject will be presented, with particular emphasis on frequency domain blind source separation algorithms. A historical review of the development of the research on this area will be presented, together with the last advances and newer algorithms.

Keywords: blind sound source separation; reverberation; time-frequency domain; independent component analysis.

Introducción

El problema de separación ciega de fuentes sonoras puede formularse como la extracción individual de las fuentes sonoras que generaron un determinado campo sonoro en un determinado ambiente, a partir de mediciones realizadas sobre el efecto conjunto de todas las fuentes [1,2]. En un ambiente abierto, donde el sonido sólo pudiera llegar a los micrófonos por el camino directo, a él o los micrófonos utilizados para la adquisición del campo sonoro llegarían copias retardadas y atenuadas de las fuentes sonoras. Supongamos el escenario más completo, de múltiples fuentes y múltiples micrófonos. Sea $s_j(t)$ la j -ésima fuente sonora, α_{ij} la atenuación sufrida por la misma y τ_{ij} el retardo introducido por el tiempo de viaje desde la fuente j -ésima hasta el micrófono i -ésimo. Entonces la señal captada por el mismo $x_i(t)$ puede expresarse como

$$x_i(t) = \sum_{j=1}^M \alpha_{ij} s_j(t - \tau_{ij}), \quad (1)$$

donde hemos supuesto que había M fuentes activas y N micrófonos midiendo el campo sonoro.

Cuando este mismo escenario se repite en un ambiente cerrado como se ve en la Fig. 1, a cada micrófono llegará no sólo el sonido viajando por propagación directa, sino todos los ecos producidos por las reflexiones de todos los órdenes que se producen en todas las superficies sólidas del ambiente. Este proceso puede modelarse como un filtrado lineal, donde el ambiente actúa como un filtro que modifica la fuente sonora. Sea $h_{ij}(t)$ la respuesta al impulso medida desde la fuente sonora j -ésima hasta el micrófono i -ésimo.

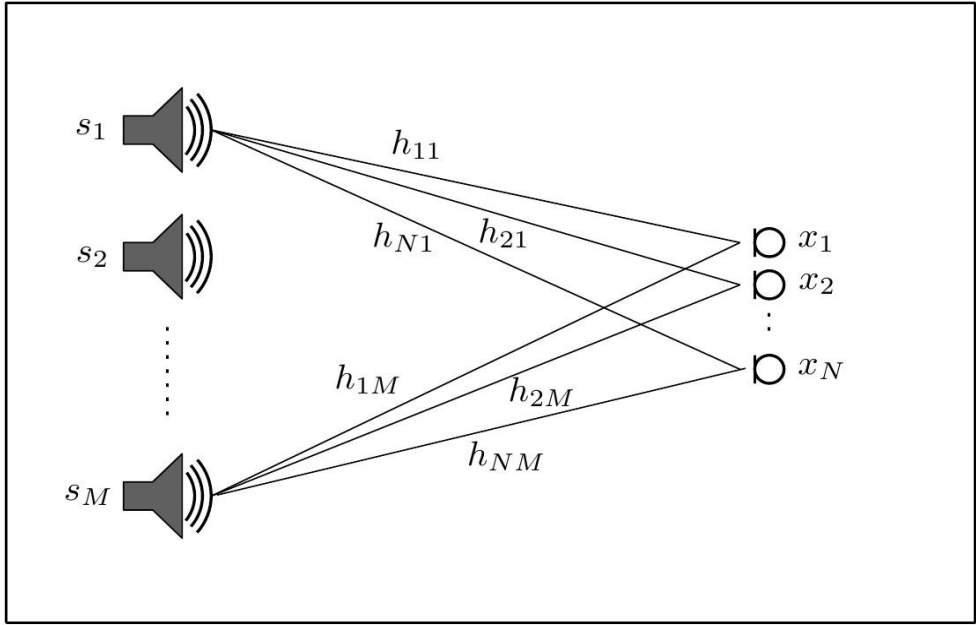


Fig. 1 - Un caso de mezclas sonoras con M fuentes y N micrófonos en un ambiente cerrado

En este contexto, la señal adquirida por el i -ésimo micrófono puede expresarse como

$$x_i(t) = \sum_{j=1}^M h_{ij} * s_j(t), \quad (2)$$

donde el símbolo $*$ representa la operación de convolución. Esto es lo que se conoce como modelo de mezcla convolutiva. En este contexto, el objetivo de la separación ciega de fuentes puede plantearse como la obtención de M señales $y_j(t)$ tales que sean lo más parecidas posibles a las fuentes, $y_j(y) \approx s_j(t)$ [2].

A lo largo de los años se han propuesto diferentes alternativas para obtener aproximaciones a las fuentes sonoras. Los diferentes enfoques difieren en las condiciones de adquisición (por ejemplo, cantidad de micrófonos y disposición espacial de los mismos), en hipótesis sobre las fuentes sonoras (independencia estadística, decorrelación temporal), dominio en el que se realiza el procesamiento (temporal, frecuencial), y cantidad de micrófonos en relación a la cantidad de fuentes ($N = M$ o determinado, $N > M$ o sobredeterminado, $N < M$ o subdeterminado, el caso más difícil). En este trabajo nos centraremos en el caso determinado, y principalmente en los enfoques en el dominio tiempo-frecuencia.

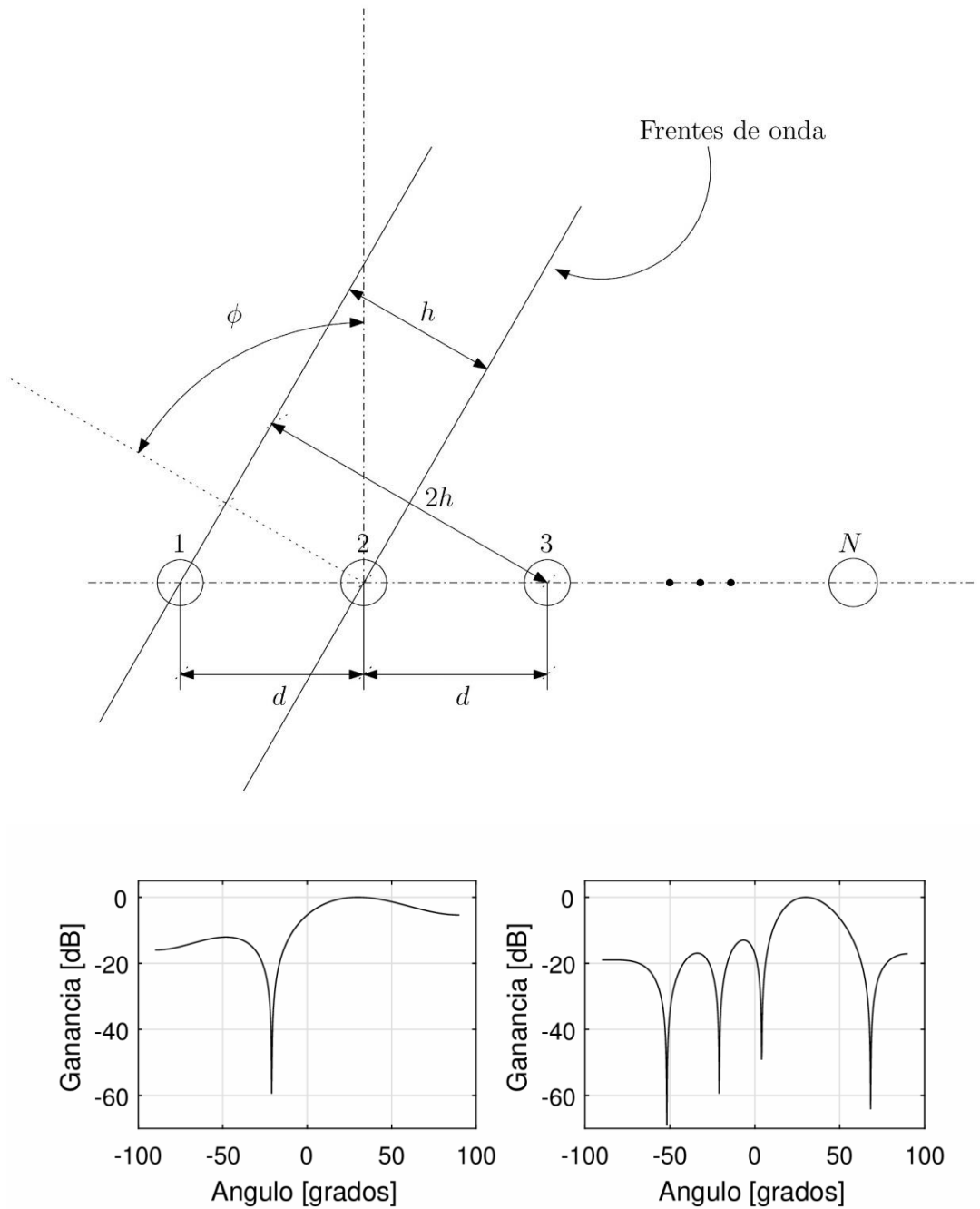


Fig. 2 – Arreglo de micrófonos lineal uniforme (arriba) y patrones de directividad (abajo) de un beamformer para el caso de 5 micrófonos (izquierda) y 10 micrófonos (derecha)

El enfoque tradicional para este problema estaba basado en lo que se conoce como *beamforming* [3]. En este tipo de procesamiento, se adquiere el campo sonoro con múltiples micrófonos omnidireccionales y las señales generadas por ellos son combinadas de alguna forma específica. Según el tipo de

combinación, se logra transformar el arreglo de micrófonos omnidireccionales en un sensor direccional, que realza el sonido que arriba de una dirección específica y atenúa los que llegan desde otras direcciones. En la Fig. 2 puede verse un arreglo lineal de micrófonos y el patrón de directividad producido al “apuntar” el mismo hacia un ángulo específico. Existen muchas variantes de beamforming, pero la principal desventaja de este tipo de métodos es que la dirección de la o las fuentes de interés debe ser conocida *a priori*.

En algunas aplicaciones esto no es un problema. Por ejemplo, en el uso de computadoras personales para videoconferencia, lo usual es que el sonido de interés sea el habla de la persona sentada frente a la cámara. De tal forma, los diseñadores de notebooks suelen incorporar en la misma un arreglo de micrófonos ubicados apropiadamente, con los que producen un beamformer que apunta en la dirección hacia donde está apuntada la cámara, y de esta forma se supone que captará preponderantemente la voz del interlocutor que está siendo filmado. Esto es tecnología estándar disponible hoy en día.

Sin embargo, en otras aplicaciones de interés, como interfaces hombre-máquina específicas para control remoto de dispositivos, videoconferencia o teleconsulta con múltiples personas y en situaciones dinámicas, sistemas de comunicación de manos libres, etc., es imposible conocer de antemano las posiciones que tendrá cada fuente que pueda ser de interés (y más aún, puede no saberse *a priori* cuales son las fuentes de interés). En estos escenarios, aparece el interés en algoritmos *ciegos*, es decir, aquellos que sean capaces de segregar o separar las fuentes de interés con la menor información posible del escenario sonoro implicado. Es aquí donde entran en juego los algoritmos de separación ciega de fuentes sonoras que se revisarán en el artículo [2].

En la siguiente sección se presentarán los métodos iniciales de separación de fuentes en el dominio temporal. Luego se presentarán los métodos de separación en el dominio tiempo-frecuencia, repasando desde sus inicios a los métodos más recientes, para el caso de mezclas completas. Luego se presentarán métodos más recientes basados en factorización de matrices nonegativas, aplicados a mezclas subcompletas y completas. Luego se discutirá cómo puede evaluarse la calidad de la separación obtenida mediante los métodos de separación. Finalmente se presentará un ejemplo de aplicación de algunos algoritmos seleccionados a un conjunto de señales obtenidas en ambientes reales, evaluando el desempeño en forma comparativa de los diferentes métodos. El artículo cerrará con conclusiones.

Primera trabajos: separación en el dominio temporal

Los primeros métodos de separación de fuentes surgieron a partir de un modelo de mezclas más sencillo, llamado de mezclas instantáneas. En el mismo, se supone que cada fuente llega al sensor sin que haya retardos

relativos, lo que es equivalente a suponer que no hay retardo en la transmisión (de aquí el término instantáneo) lo cual equivale a que la velocidad de transmisión es muy rápida o las distancias implicadas muy cortas. En este modelo, cada fuente estará afectada por un coeficiente de atenuación α_{ij} que contemplará la pérdida de energía producida al viajar de la fuente j -ésima al sensor i -ésimo. El modelo generativo de la mezcla es

$$x_i(t) = \sum_{j=1}^M \alpha_{ij} s_j(t), \quad (3)$$

que agrupando las fuentes en el vector $\mathbf{s} = [s_1 s_2 \dots s_M]^T$ y las señales de los sensores en el vector $\mathbf{x} = [x_1 x_2 \dots x_N]^T$, puede escribirse como

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{A}\mathbf{s}(t), \quad (4)$$

donde $\mathbf{A}$ es una matriz con elementos α_{ij} . El problema de separación se traduce entonces en encontrar una matriz de separación $\mathbf{W}$ tal que aplicada al vector $\mathbf{x}$ genere un vector de señales $\mathbf{y}$ que sea una buena estimación de las fuentes originales $\mathbf{s}$, es decir

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{W}\mathbf{x}(t) \approx \mathbf{s}(t). \quad (5)$$

debe notarse que, en las ecuaciones anteriores, tanto la matriz $\mathbf{A}$ como las señales fuentes en $\mathbf{s}$ son desconocidas, con lo cual estamos frente a un sistema de ecuaciones con menos ecuaciones que incógnitas. Para poder encontrar la matriz de separación $\mathbf{W}$ adecuada, se necesita recurrir a ecuaciones adicionales que permitan medir qué tan parecidas a $\mathbf{s}$ son las señales obtenidas $\mathbf{y}$. Pero como no conocemos $\mathbf{s}$, esto tampoco puede medirse, por lo que se recurre a hipótesis sobre sus propiedades. Por ejemplo, se puede suponer que las fuentes eran no correlacionadas, y por lo tanto buscar la matriz $\mathbf{W}$ que genere las señales lo menos correlacionadas entre si posibles. Una de las propiedades más populares para esto es la independencia estadística de las fuentes. Entonces se propone una función de costo que mide qué tan independientes estadísticamente son las estimaciones de las fuentes obtenidas, y se puede optimizar esta función buscando la $\mathbf{W}$ que maximice dicha independencia. Este método se denomina Análisis de Componentes Independientes (ICA, del inglés Independent Component Analysis [1]) y ha tenido numerosas aplicaciones en el procesamiento de imágenes [4], Electroencefalografía [5], Electrocardiografía [6], entre otras.

Un problema de este enfoque es que presenta dos indeterminaciones intrínsecas e imposibles de salvar. El orden en que aparecen las fuentes estimadas es arbitrario (es decir, aunque uno haya generado la mezcla con las fuentes específicamente en cierto orden, y pueda recuperarlas con exactitud, podrían estar en orden arbitrario), y con un escalado también arbitrario. En

muchas aplicaciones esto podría no parecer de importancia, pero será crucial para los algoritmos que se desarrollarán más adelante.

El modelo de mezcla instantáneo, como ya se discutió, no es apropiado para señales de audio, ya que en un ambiente anecóico debería contemplar los retardos de transmisión relativos (ecuación (1)), y en un ambiente reverberante debería utilizarse el modelo de mezclas convolutivas (ecuación (2)). Por esto, inicialmente a mediados de los 90 comenzaron a aparecer enfoques que generalizaban los métodos de ICA al caso de mezclas convolutivas, en el dominio temporal [7, 8]. El problema convolutivo también puede expresarse en forma compacta con un poco de abuso de notación de la siguiente forma

$$\mathbf{x}(t) = H * \mathbf{s}(t), \quad (6)$$

donde H ahora es una matriz en la que cada entrada es un filtro $h_{ij}(t)$, y la operación $*$ es similar a un producto matriz-vector, pero reemplazando los productos por convoluciones. El problema de separación entonces se plantea como encontrar la matriz de filtros W tal que

$$\mathbf{y}(t) = W * \mathbf{x}(t) \approx \mathbf{s}(t), \quad (7)$$

y en forma análoga a los métodos de ICA explicados anteriormente, se puede optimizar una función que mida el grado de independencia obtenido por las fuentes estimadas para una matriz de filtros W , y buscar los filtros que maximicen dicha independencia.

El principal problema de estos enfoques es que las optimizaciones necesarias involucran convoluciones, y las ecuaciones de actualización implicadas resultan tanto más complejas cuanto más largas sean las respuestas al impulso h_{ij} . Esto hacía que el costo computacional fuera prohibitivo para filtros de apenas decenas de coeficientes. Ahora bien, una habitación promedio de una casa, por ejemplo un living, donde podría utilizarse un sistema de control remoto por voz de dispositivos, puede tener tiempos de reverberación del orden de 400 a 600 milisegundos, lo que muestreando las señales a 8000 Hz implica que las respuestas al impulso pueden tener entre 3200 y 4800 coeficientes, con lo cual los métodos de ICA en el dominio temporal resultaban inaplicables en la práctica. Esto dio lugar a los métodos que analizaremos en la siguiente sección.

BSS basado en ICA en el dominio frecuencial

El modelo de mezcla convolutivo de la ecuación (2) puede simplificarse si se aplica una transformada de Fourier de tiempo corto (STFT, del inglés short time Fourier Transform). Sea $S(\omega, \tau)$ la STFT del vector de señales $\mathbf{s}(t)$, y suponiendo que las fuentes y los micrófonos están estáticos (o al

menos no se mueven durante el tiempo de observación), podemos expresar la ecuación (2) en dominio frecuencial como

$$X(\omega, \tau) = H(\omega)S(\omega, \tau) \quad (8)$$

donde $H(\omega)$ es una matriz de mezcla que sólo depende de la frecuencia ω . Puede verse que, para una frecuencia fija, este modelo es simplemente el modelo de mezclas instantáneas de la ecuación (4). La única diferencia sería que las señales implicadas, y la matriz de mezcla, tienen valores complejos. Esto quiere decir que se puede aplicar cualquier algoritmo de ICA que permita trabajar con señales complejas (por ejemplo [9]), y de esta forma resolver el problema de separación de fuentes. En resumen, se reemplaza la solución de un problema de mezclas convolutivas en el dominio temporal, de muy alta complejidad y costo computacional, por la solución de un conjunto de problemas de ICA instantáneos (uno para cada frecuencia ω), de menor complejidad y costo computacional.

El gran problema de este enfoque ya fue comentado en la sección anterior: las indeterminaciones de amplitud y permutación. La Fig. 3 presenta un esquema de este problema. Supongamos una mezcla con dos fuentes y dos micrófonos. En una frecuencia ω se aplica un algoritmo de ICA complejo y se obtienen estimaciones de las dos fuentes.

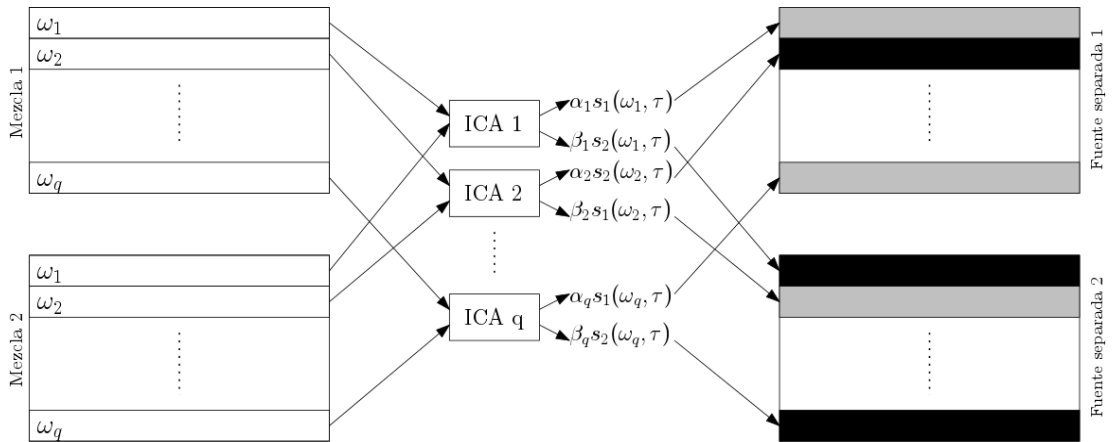


Fig.3 – Ilustración del problema de permutaciones. Al aplicar ICA en una banda de frecuencias, las fuentes estimadas pueden tener una permutación arbitraria respecto de las fuentes extraídas para las demás frecuencias

La primera estimación corresponde a la primera fuente y la segunda a la otra. Al pasar a la siguiente frecuencia y resolver el problema de ICA correspondiente, la primera estimación podría corresponder a la segunda fuente y la segunda estimación a la primera. Y así para todas las frecuencias, con permutaciones aleatorias e impredecibles. Más aún, cada estimación en cada frecuencia estaría escalada por un valor arbitrario, también desconocido, y

distinto para cada frecuencia. Esto debería ser corregido antes de poder antitransformar para volver a tener las señales en el dominio temporal.

El primer algoritmo de valor práctico para esta tarea que pudo resolver razonablemente bien estas dificultades fue propuesto por Murata y colaboradores [10]. En su enfoque, para cada frecuencia se estima la envolvente de amplitud de las estimaciones a lo largo del tiempo. Los perfiles de variación de esta amplitud a lo largo del tiempo para dos frecuencias serán muy distintos para fuentes diferentes, y relativamente similares para la misma fuente. De esta manera, se va estimando una “envolvente de fuente” promediando las envolventes de las frecuencias ya clasificadas para cada fuente, y para una nueva frecuencia se calcula la correlación entre la envolvente de las estimaciones y dichas envolventes de fuente, asignando cada componente a la fuente con cuya envolvente tiene más correlación. También introducen un método de resolución de la indeterminación de amplitud. Sea $W(\omega)$ la matriz de separación estimada por ICA para una frecuencia. Las fuentes estimadas están dadas por $Y(\omega, \tau) = W(\omega)X(\omega, \tau)$. La matriz inversa W^{-1} es una estimación de la matriz de mezclas $H(\omega)$. Si todas las estimaciones menos una se anulan, y se aplica la matriz de mezclas estimada, lo que se obtiene es la proyección de esa fuente como fuera registrada por cada uno de los micrófonos, y la indeterminación de amplitud desaparece. Este método más adelante fue desarrollado en detalle, llamándose principio de mínima distorsión (MDP, del inglés Minimal Distortion Principle) [11]. Aun así, la evaluación del desempeño de este tipo de algoritmos mostró que la calidad obtenida con el mismo disminuía rápidamente al aumentar el tiempo de reverberación del recinto donde se obtuvieron las grabaciones.

En este tiempo también surgió un trabajo muy importante que explicó la principal limitación de este tipo de algoritmos en función de la reverberación. Araki y colaboradores [12] demostraron que el comportamiento de estos métodos en cada frecuencia es similar al de un conjunto de beamformers anuladores. Este es un tipo de beamformer en el cual, en lugar de combinarse las señales para realzar el sonido de una dirección, se combinan para anular el sonido de una dirección. En el caso de mezclas de dos fuentes medidas con dos micrófonos, el algoritmo de ICA entonces estaría estimando en forma ciega las direcciones de las dos fuentes, y generando dos beamformers ciegos, donde cada uno está dedicado a anular el sonido proveniente de la dirección de una de las fuentes, dejando sólo el de la otra dirección. ¿Pero qué sucede en un ambiente con tiempos de reverberación alto? A los micrófonos llegan “rebotes” de las ondas sonoras que vienen de muchas direcciones, entonces para una de las fuentes la señal recibida por cada micrófono será una superposición de copias con diferentes retardos arribando de múltiples direcciones. Como el beamformer generado sólo elimina lo que llega de una dirección, quedarán ecos “residuales” provenientes de todos los demás ángulos de arribo, lo cual degradará la calidad de separación, dado que la señal obtenida no tendrá sólo la otra fuente, sino copias de la que se quería eliminar, atenuadas pero aún presentes.

A pesar de esta limitación, comenzó a desarrollarse un creciente interés por los métodos de separación ciega de fuentes en el dominio frecuencial, apareciendo en los años siguientes numerosos algoritmos que exploraban esta técnica, y que apuntaban a mejorar las debilidades de este método en tres aspectos: por un lado, en proponer mejores algoritmos de ICA complejo que generaran resultados de más calidad para la separación en cada frecuencia [13, 14]. En segundo lugar, algoritmos mejores para la resolución de las permutaciones, que permitieran un menor número de permutaciones residuales [15, 16]. En tercer lugar, el uso de post-procesamientos para incrementar la calidad de separación al tratar de eliminar los ecos residuales [17, 18]. Como ejemplo de esta etapa puede citarse el caso del algoritmo de Sawada y colaboradores [19] que combinó las mejoras en cada una de esas etapas para generar un resultado de muy buena calidad.

Un problema de este enfoque es el costo computacional. Si bien éste es manejable en relación con el de los métodos en el dominio temporal, y permite el manejo de tiempos de reverberación relativamente largos, sigue siendo alto, y en particular bastante complicado para aplicaciones en tiempo real como el comando por voz de dispositivos. Un algoritmo interesante que apunta a reducir el costo computacional a partir de simplificar el modelo de mezclas fue propuesto en 2009 [20]. En este trabajo se mostró experimentalmente que, si las señales se adquieren con micrófonos lo suficientemente cercanos, las respuestas al impulso desde la posición de una fuente a cada micrófono pueden aproximarse como versiones escaladas y retardadas entre ellas. Es decir, la morfología de las respuestas al impulso desde una fuente a todos los micrófonos sería similar, sólo afectada por un escalado y retardo. La importancia de esta simplificación, que se denominó modelo de mezclas pseudoanecóico, es que produce que las matrices de mezcla para cada frecuencia queden relacionadas entre sí, dependiendo sólo de los parámetros de atenuación y escalado. Esto implica que ya no es necesario resolver por separado un problema de ICA para cada frecuencia: basta resolver un sólo problema de ICA, en forma robusta, a partir de esa solución estimar los parámetros de atenuación y retardo de las respuestas al impulso, y a partir de ahí se pueden sintetizar las matrices de separación para todas las frecuencias. Esto hace que, por ejemplo, si se usan ventanas de longitud 512 muestras en la STFT, en lugar de tener que resolver 257 problemas de ICA (sólo se resuelven para las frecuencias positivas, por la simetría conjugada de la transformada de Fourier para señales reales), se pueda realizar la separación resolviendo sólo 1 problema de ICA, por lo que el tiempo de cálculo será reducido aproximadamente en esa proporción. Por otro lado, al sintetizar las matrices de separación a partir de los mismos parámetros, desaparece la indeterminación de permutaciones. La clave aquí es que, al resolver sólo un problema de ICA para estimar los parámetros, esto debe ser muy confiable, porque una mala estimación generará malos resultados. Para generar una estimación confiable se utilizan datos de varias frecuencias que se empaquetan juntos para darle más robustez a la estimación. Otros aspectos claves son la selección de qué frecuencia usar para esta estimación, y el uso de un postfiltro de Wiener para eliminar el

ruido residual [18]. El método de empaquetar datos de varias frecuencias para hacer una estimación más robusta también fue explorado como mecanismo para evitar las permutaciones. Al acoplar información de varias frecuencias, los métodos de ICA resueltos en cada frecuencia presentan menos permutaciones, lo que aumenta la calidad de separación. Esto fue aplicado para mejorar el método de Sawada, en lo que se llamó Multibin ICA [21].

Otra variante interesante que intenta eliminar el problema de las permutaciones se denomina análisis de vectores independientes (IVA, del inglés Independent Vector Analysis) [22,23]. En este enfoque las mezclas para cada frecuencia no se consideran independientes entre sí, sino que se modelan acopladas mediante una distribución de probabilidades. De esta forma la optimización no se hace frecuencia por frecuencia sino en forma acoplada para todas las frecuencias a la vez, lo que elimina las permutaciones. El principal problema de este enfoque es su convergencia lenta, y que el modelo de acoplamiento probabilístico entre las frecuencias es una aproximación que reduce la calidad de los resultados.

Otro algoritmo que ha tenido mucho éxito, dando resultados muy buenos en una amplia variedad de escenarios, fue introducido por Nesta y colaboradores en el año 2013, fusiona muchos de los conceptos que se han vertido hasta este punto [24]. Por un lado, las frecuencias no son tratadas independientemente, sino que se estima la inicialización para una nueva frecuencia a partir de las matrices de separación obtenidas anteriormente, filtradas con un filtro estimado para garantizar suavidad en el determinante de la matriz de separación. Esta idea surge a partir de la observación de que las matrices de separación deberían ser parecidas entre frecuencias sucesivas y por lo tanto sus determinantes deberían variar suavemente a lo largo de las frecuencias. En segundo lugar, se utilizan pesos en los datos usados para resolver el algoritmo de ICA en cada frecuencia, de forma similar a filtros de Wiener. Es decir, la estimación de matrices de covarianza implicadas en el algoritmo se realiza teniendo más en cuenta los instantes en que está activa la fuente de interés, para evitar que información residual de otras fuentes interfiera en dicha estimación. En tercer lugar, las permutaciones se resuelven mediante un algoritmo avanzado que es robusto incluso a la presencia de aliasing espacial (producido por micrófonos demasiado espaciados) [16]. Si bien su costo computacional es elevado, la calidad de separación suele ser muy buena, en especial para mezclas de muy corta duración, donde los otros algoritmos fallan.

Dadas las limitaciones del método de ICA en el dominio frecuencial, y principalmente la necesidad de contar con tantos micrófonos como fuentes, el interés en este tipo de algoritmos ha ido disminuyendo en los últimos tiempos, cambiando hacia métodos que permitan tratar el caso subcompleto que veremos en la próxima sección.

BSS basada en factorización de matrices nonegativas.

Uno de los principales problemas de los métodos de ICA en el dominio frecuencial reseñados anteriormente es que se aplican al problema determinado ($M = N$) o como mucho al sobredeterminado ($N > M$), con una etapa adicional de reducción dimensional basados en PCA que produce denoising y los lleva a $M = N$). En muchos casos la cantidad de micrófonos es un limitante. No es raro imaginar en un living donde debe funcionar un sistema de control remoto de un televisor, que además de la voz de la persona dando comandos estarán presentes el sonido de los parlantes del televisor, tal vez el ruido de un sistema de aire acondicionado, de la pava en el fuego, de otras personas presentes en el cuarto, etc. Es poco realista y demasiado exigente respecto del hardware pretender tener tantos micrófonos como potenciales fuentes sonoras se encuentren en el cuarto. Por ello, es de interés el problema subdeterminado ($N < M$). Es en este contexto que surgió la aplicación de Factorización de Matrices Nonegativas (NMF, del inglés Nonnegative Matrix Factorization) para esta tarea.

La idea también es trabajar en el dominio tiempo-frecuencia después de una STFT. La magnitud de la STFT de una señal resulta una matriz de valores no negativos. La técnica de NMF factoriza una matriz X de dimensión $P \times Q$ en dos matrices W de $P \times K$ y H de $K \times Q$, ambas de valores también no negativos, tales que $D(X, WH)$ sea mínima, donde $D(\cdot)$ representa alguna métrica o “distancia” que puede tomar distintas formas. Es decir, NMF aproxima X como el producto de dos matrices de rango K . Las columnas de la matriz W pueden interpretarse como un diccionario que permite, mediante los coeficientes de la correspondiente columna de la matriz H , sintetizar cada columna de la matriz X . Estas técnicas surgieron para el análisis de otro tipo de datos, y han sido usadas con éxito para procesamiento de imágenes [25], para inferencia de funciones de genes [26], para agrupamiento [27], entre muchas otras aplicaciones y dominios.

Los primeros trabajos de separación de fuentes sonoras en esta línea se deben a Smaragdis [28], que utilizó un enfoque supervisado. La idea es utilizar ejemplos de las fuentes que se desea separar (por ejemplo, la voz de cada hablante, o los sonidos de distintos instrumentos musicales), grabadas en solitario, para entrenar diccionarios W específicos para cada fuente. Luego, cuando se tiene una mezcla de dichas fuentes capturada con un solo micrófono, se usa un diccionario conjunto armado concatenando los diccionarios específicos de cada fuente, y se estiman los coeficientes H . Finalmente se particiona esta H en los coeficientes correspondientes a cada diccionario, y con cada diccionario y sus coeficientes se reconstruye una STFT sólo de esa fuente. Como se utilizó la amplitud de la STFT, se usa la fase de la mezcla para poder reconstruir señales individuales mediante la transformación inversa.

Este método fue extendido usando bases convolutivas [29], luego el método NMF fue generalizado para incluir la fase de señales complejas [30], y

luego fue generalizado para mezclas multicanal [31], con lo que se pueden aplicar estos métodos a señales adquiridas con múltiples micrófonos. En este último caso se ha generalizado al caso no supervisado, donde se utilizan modelos estadísticos para estimar el número de fuentes, agrupar los elementos del diccionario y de esa forma particionar el diccionario aprendido sobre las mezclas directamente. Esta línea ha despertado un gran interés en los últimos años, está en pleno desarrollo y la mayoría de los algoritmos para separación de fuentes que están apareciendo están basados en este tipo de técnicas. Un ejemplo reciente y muy interesante es el de Kitamura [32], que combina el enfoque de NMF multicanal, con IVA, para generar un algoritmo híbrido.

Evaluación de la calidad de separación.

Este es un aspecto no menor para el estudio de este tipo de algoritmos. ¿Cómo poder determinar si un algoritmo generado es efectivamente mejor que otro para una tarea de separación? Esto está estrechamente ligado a dos aspectos adicionales: la aplicación de interés y la metodología de experimentación. Respecto del primer aspecto, por ejemplo, un algoritmo que produzca resultados mejores desde el punto de vista subjetivo para una persona que escucha el resultado, no necesariamente será mejor para una tarea de reconocimiento automático del habla. Respecto del segundo aspecto, la idea es comparar qué tan buena resultó la señal separada por un algoritmo respecto del ideal de referencia. Pero, ¿Cuál es el ideal de referencia? ¿Es la fuente original? ¿o es tal vez la señal que habría llegado a cada micrófono si la fuente hubiera estado sola (es decir, que incluye el efecto reverberante del cuarto, a esto se le llama *imágenes* de las fuentes)? Según sea la respuesta, cambia el protocolo de experimentación: en el primer caso se reproducen a la vez todas las fuentes, mientras que en el segundo cada fuente se reproduce por separado. Además, ¿cómo se obtienen las mezclas? ¿Se graban las fuentes simultáneamente en un cuarto real? ¿O se graban las fuentes por separado y luego se suman los resultados? ¿O lo que se registra son las respuestas al impulso desde la posición de las fuentes a la posición de cada micrófono y luego generan todas las mezclas sintéticas que sea necesario a partir de la convolución de ellas y las fuentes deseadas? Cada una de estas preguntas implica un marco experimental diferente, y por lo tanto requiere una forma de evaluación diferente.

Un trabajo inicial que ha establecido el estándar para esta evaluación es el de Vincent y colaboradores [33]. Estos investigadores han desarrollado un conjunto de herramientas para evaluar la separación en diferentes escenarios: tanto mezclas reales o simuladas donde el objetivo sea estimar las fuentes originales, como mezclas reales o simuladas donde el objetivo sea estimar las imágenes de las fuentes obtenidas por cada micrófono. El corazón del método de evaluación consiste en descomponer la señal obtenida por el algoritmo, mediante proyecciones, en subespacios que permiten estimar cuánto de lo obtenido es atribuible a la señal de referencia, cuánto es distorsión residual del algoritmo, cuánto es debido a artefactos y cuánto se debe a las

fuentes competidoras que no pudieron ser eliminadas. En base a estas proyecciones se producen medidas llamadas SDR (del inglés Signal to Distortion Ratio), SAR (del inglés Signal to Artifact Ratio) y SIR (del inglés Signal to Interference Ratio), que miden la relación de potencias entre la componente de señal deseada y la potencia de la distorsión, de los artefactos, y de las fuentes de interferencia, respectivamente. Los autores han desarrollado un toolbox de Matlab que permite evaluar estas medidas para los distintos escenarios experimentales [34].

Si la aplicación de interés es el reconocimiento automático del habla, en [35] y [36] se presentó un estudio exhaustivo de la correlación entre diferentes medidas de calidad disponibles y la tasa de reconocimiento de un sistema de reconocimiento automático del habla. Se encontró que la medida que mejor correlación presenta como predictor de la tasa de reconocimiento de palabras es la medida PESQ, que corresponde al estándar ITU P.862 para la estimación de calidad de habla en canales telefónicos y es conocida por proveer una alta correlación también con la calidad subjetiva percibida por personas. Estas dos propiedades, predecir muy bien la calidad perceptual y a la vez predecir la tasa de reconocimiento, la hacen una medida que ha sido adoptada en la comunidad para evaluar algoritmos de separación de fuentes sonoras.

Un aspecto no menor de la experimentación en esta área es la disponibilidad de conjuntos de datos estandarizados de mezclas sonoras que permitan una comparación justa entre algoritmos. Una fuente muy importante en este sentido han sido los concursos SISEC (del inglés Signal Separation Evaluation Campaign). Ha habido seis ediciones de los mismos, en cada una de ellas se proponen diferentes tareas relacionadas a la separación en distintos tipos de escenarios (subdeterminado, determinado, sobredeterminado), para mezclas reales o artificiales, con distinto tipo de ruidos competidores, con mezclas de distintos tipos de señales (habla, música, señales biológicas), con distintos tipos de mezclas (instantáneas, anecóicas, reales, simuladas) [37]. Además de proveerse de datos específicos para cada una de las tareas, se proveen scripts para aplicar la separación a todos los datos, y también se incluyen medidas para evaluar la calidad de los resultados obtenidos. Además se presentan tablas con los resultados generados por todos los participantes de la campaña de evaluación, lo que permite rápidamente comparar un nuevo método contra los ya existentes en el estado del arte para esa tarea. Todo esto hace que dichas competencias sean una fuente importantísima de información, algoritmos y datos para cualquiera que esté interesado en trabajar en esta área.

Resultados

Para dar una idea de los desempeños comparativos de los distintos algoritmos referenciados en este trabajo, se trabajó con un conjunto de mezclas reales provistas en la competencia SISEC2010 [38], para la tarea “Robust blind

linear/non-linear separation of short two-sources-two-microphones recordings". Estas consisten en grabaciones realizadas en dos habitaciones (por lo tanto distintos tiempos de reverberación), y para cada habitación, tres diferentes distribuciones espaciales de fuentes y micrófonos. En cada una de esas 6 condiciones se han mezclado diferentes fuentes en 6 combinaciones, incluyendo siempre una voz (que puede ser masculina o femenina), con un ruido que puede ser a su vez otra voz (masculina o femenina), el ruido de un estornudo, el ruido de risas, el ruido de fondo de un televisor, o el ruido de un cristal al romperse, para generar entonces 36 mezclas incluyendo diferentes tiempos de reverberación, diferentes distribuciones espaciales y diferentes tipos de ruido competidor. Las señales, originalmente disponibles a 44 KHz, fueron remuestreadas a 8 KHz. La evaluación de calidad se hizo con las medidas PESQ, SDR, SIR y SAR, promediando los resultados obtenidos para las 36 mezclas. Se presenta también el tiempo de ejecución promedio de los algoritmos, para tener una idea del costo computacional. Para todas las medidas, cuanto más grande mejor, con excepción del tiempo de calculo que se desea mantener lo más bajo posible. Todos los métodos están programados en el lenguaje Matlab, en una computadora con procesador Intel I3 modelo 6100U de doble núcleo a 2.3 GHz, con 8 GB de memoria. Se comparan los algoritmos de Murata [10] (el primero en resolver el problema de permutaciones adecuadamente), Sawada [19], Di Persia 1 [21], Di Persia 2 [20] y Nesta [24], los cuales son variantes de ICA en dominio frecuencial, Ono [23] basado en IVA, Ozerov [31] basado en NMF, y Kitamura [32], que combina NMF con IVA. Los algoritmos de Ikeda, Nesta y Ozerov fueron obtenidos de sus autores, los restantes implementados por el autor de este trabajo. Para todos los casos se utilizó una ventana de 1024 muestras. La Tabla I presenta los resultados obtenidos para cada algoritmo según las medidas mencionadas.

Tabla I – Resultados promedio de los algoritmos evaluados sobre los datos de SISEC2010. En negrita el mejor resultado para cada medida, y en itálica el segundo mejor.

Algoritmo	PESQ	SDR	SIR	SAR	Tiempo
Murata [10]	2,11	-4,74	0,88	-0,83	<i>0,73</i>
Sawada [19]	<i>2,83</i>	2,89	9,36	10,39	2,74
Di Persia 1 [21]	2,85	2,20	<i>9,19</i>	<i>11,35</i>	3,86
Di Persia 2 [18, 20]	2,66	-0,08	7,78	15,62	0,38
Nesta [24]	2,42	-0,93	5,22	10,75	1,89
Ono [23]	2,38	-0,99	2,26	8,04	3,30
Ozerov [31]	2,28	<i>2,43</i>	4,35	8,64	4,67
Kitamura [32]	2,50	-3,11	3,88	8,61	13,22

Ninguno de los algoritmos de separación resulta el mejor para todas las medidas utilizadas. El algoritmo de Sawada es el mejor respecto de las medidas SDR y SIR, quedando en segundo lugar en PESQ. El algoritmo de Di Persia 1 resulta el mejor en PESQ, quedando en segundo lugar en SDR y SAR. El algoritmo de Di Persia 2 resulta el mejor para la medida SAR y en tiempo de ejecución. Los demás algoritmos representan compromisos intermedios para las medidas. Los algoritmos más recientes basados en NMF todavía se encuentran lejos del desempeño obtenido por los métodos basados en ICA en el dominio frecuencial, pero tienen la ventaja de poder ser adaptados a casos donde se utilizan menos micrófonos que fuentes a separar, por lo que presentan mayores posibilidades de desarrollo a futuro.

Agradecimientos

El autor desea reconocer los aportes del Dr. Diego Milone, del Dr. Masuzo Yanagida, del Dr. Hugo Leonardo Rufiner, y de numerosos estudiantes que han contribuido a los trabajos reportados en este artículo durante más de 16 años de trabajo. Los mismos han sido financiados por el proyecto “Speech recognition in a specified space” por el MEXT (Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japon), los proyectos PICT 11-12700, PAE-PICT-2007-00052, PAE-PID-2007-00113, PICT 2010-1730 y PICT 2014-2627 financiados por ANPCyT, los proyectos CAID 12/G407, CAID Tipo III R4-N14 y CAID 2011 58-00519 financiados por la UNL, el proyecto PPCP-006-2011 financiado por la Secretaría de Políticas Universitarias, y el proyecto PIP 201101 000284 financiado por CONICET.

Referencias

- [1] A. Hyvärinen, J. Karhunen & E. Oja, *Independent Component Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [2] P. Comon & C. Jutten, *Handbook of Blind Source Separation*, Academic Press, Oxford, 2010.
- [3] M. Brandstein & D. Ward, Microphone Arrays, En: *Signal Processing Techniques and Applications* (M. Brandstein & D. Ward, Editores), Springer, Berlin, 2001.
- [4] P. Cavalcanti, J. Scharcanski, L. E. Di Persia & D. H. Milone, *Proceedings of the 33rd Annual International IEEE EMBS Conference (EMBC 2011)*, Boston, 2011.
- [5] A. Delorme, T. Sejnowski & S. Makeig, *Neuroimage* 34,1443 (2007).
- [6] R. J. Martis, U. R. Acharya & L. C. Min, *Biomed. Signal Process. Control*, 8, 437 (2013).
- [7] S. I. Amari, S. C. Douglas, A. Cichocki & H. H. Yang *Proceedings of the IEEE workshop on signal processing advances in wireless communications*, Paris, 1997.

- [8] A. Cichocki & S. I. Amari, *Adaptive Blind Signal and Image Processing*, John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [9] E. Bingham & A. Hyvärinen, *Internation. J. Neural Syst.* 10, 1 (2000).
- [10] N. Murata, S. Ikeda & A. Ziehe, *Neurocomputing* 41, 1 (2001).
- [11] K. Matsuoka, *Proceedings of the SICE annual conference*, Osaka, 2002.
- [12] S. Araki, R. Mukai, S. Makino, T. Nishikawa & H. Saruwatari, *IEEE Transact. Speech Audio Process.* 11, 109 (2003).
- [13] M. Novey & T. Adali, *IEEE Transact. Neural Networks* 19, 596 (2008).
- [14] J.-F. Cardozo & T. Adali, *Proceedings of the 2006 International Conference on Acustics, Speech and Signal Processing, ICASSP 2006*, Toulouse, (2006).
- [15] C. Servière & D. T. A. P. Pham, *EURASIP J. Appl. Signal Process.* 2006, 1 (2006).
- [16] F. Nesta & M. Omologo, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.* 20, 246 (2012).
- [17] R. Aichner, M. Zourub, H. Buchner & W. Kellermann, *Proceedings of the 2006 International Conference on Audio, Speech and Signal Processing, ICASSP 2006*, Toulouse, (2006).
- [18] L. E. Di Persia, D. H. Milone & M. Yanagida, *J. Signal Process. Syst.* 63, 333 (2011).
- [19] H. Sawada, S. Araki & S. Makino, *Proceedings of the IEEE International Conference on Circuits and Systems*, Marrakesh, 2007.
- [20] L. E. Di Persia, D. H. Milone & M. Yanagida, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.* 17, 299 (2009).
- [21] L. E. Di Persia & D. H. Milone, *Signal Process.* 116, 162 (2016).
- [22] I. Lee, T. Kim & T.-W. Lee, *Signal Process.* 87, 1859 (2007).
- [23] N. Ono, *Proceedings of the IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics*, New Paltz, 2011.
- [24] F. Nesta, P. Svaizer & M. Omologo, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.* 19, 624 (2011).
- [25] P. Cavalcanti, J. Scharcanski, C. E. Martinez & L. E. Di Persia, *Proceedings of the IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, Montevideo, 2014.
- [26] L. E. Di Persia, G. Leale, G. Stegmayer & D. H. Milone, *Proceedings of the 4th ISCB-LA Bioinformatics Conference*, Buenos Aires, 2016.
- [27] C. Ding, T. Li, W. Peng & H. Park, *Proceedings of the 12th ACM SIGKDD international conference on knowledge discovery and data mining*, Filadelfia, 2006.
- [28] P. Smaragdis & J. C. Brown, *Proceedings of the IEEE Workshop on Applications of Signal Processing to Audio and Acoustics*, New Paltz, 2003.
- [29] P. Smaragdis, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.* 15, 1 (2007).
- [30] H. Kameoka, N. Ono, K. Kashino & S. Sagayama, *Proceedings of the IEEE International Conference on Audio, Speech and Signal Processing, ICASSP 2009*, Taipei, (2009).
- [31] A. Ozerov & C. Fevotte, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.* 18, 550

- (2009).
- [32] D. Kitamura, N. Ono, H. Sawada, H. Kameoka & H. Saruwatari, *IEEE Transact. Audio Speech Lang. Process.*, 24,1626 (2016).
 - [33] E. Vincent, R. Gribonval & C. Fevotte, *IEEE Transact. Audi Speech Lang. Process.* 14,1462 (2006).
 - [34] E. Vincent, «BSSEval. A toolbox for performance measurement in (blind) source separation,» [En línea]. Disponible: http://bass-db.gforge.inria.fr/bss_eval/. [Último acceso: 29 Marzo 2017].
 - [35] L. E. Di Persia, D. H. Milone, M. Yanagida & H. L. Ruffner, *Signal Process.* 87,1951 (2007).
 - [36] L. E. Di Persia, D. H. Milone, H. L. Ruffner & M. Yanagida, *Signal Process.* 88, 2578 (2008).
 - [37] «SISEC 2016,» [En línea]. Disponible: <https://sisec.inria.fr/>. [Último acceso: 29 Marzo 2017].
 - [38] «SISEC 2010,» [En línea]. Disponible: <http://sisec2010.wiki.irisa.fr/tiki-index.html>. [Último acceso: 29 Marzo 2017].

Manuscrito recibido el 29 de marzo de 2017.

Aceptado el 28 de abril de 2017.

TRABAJO EN SISTEMAS CUÁNTICOS

Augusto J. Roncaglia

Departamento de Física, FCEyN-UBA e Instituto de Física de Buenos Aires (UBA-CONICET)
Pabellón 1, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina
(Email: augusto@df.uba.ar)

Resumen

El trabajo es un concepto central en la termodinámica, y para procesos que ocurren fuera de equilibrio resulta ser una cantidad estocástica caracterizada por una distribución de probabilidad. En el último tiempo ha habido un gran interés en el estudio de sistemas cuánticos fuera del equilibrio y conceptos fundamentales de la termodinámica, tales como el trabajo, han sido extendidos a estos sistemas. En este artículo de revisión ilustramos nuestros aportes recientes al estudio de la medición de trabajo en sistemas cuánticos, y de la transición cuántico-clásica en la distribución de trabajo.

Palabras clave: Termodinámica cuántica; trabajo; teoremas de fluctuación.

Abstract

Work in quantum systems. Work is a central concept in the context of thermodynamics, and for non-equilibrium systems is a stochastic quantity characterized by a probability distribution. In the last decade there was increased interest in the study of quantum systems out of equilibrium, and fundamental concepts such as work have been extended to the quantum regime. In this revision article we illustrate our proposals that allow to measure work in quantum systems, and enable the study of the quantum-to-classical transition in the work probability distribution.

Key words: Quantum thermodynamics; work; fluctuation theorems.

Introducción

La termodinámica ha demostrado ser una teoría exitosa en la descripción del comportamiento de sistemas macroscópicos. Basada en el concepto de estados de equilibrio establece, por ejemplo, límites al trabajo que puede ser extraído en un determinado proceso. En particular, la energía libre está asociada al máximo trabajo que en promedio es posible extraer de un sistema en contacto con un baño térmico. Generalmente, el trabajo extraído en una única realización de un dado proceso es una cantidad fluctuante, pero para

sistemas de muchas partículas estas fluctuaciones pueden ser despreciables. Sin embargo en sistemas de pocas partículas fuera equilibrio, estas fluctuaciones comienzan a ser apreciables y el trabajo resulta ser una variable estocástica descrita por una determinada distribución de probabilidad. Uno de los resultados más interesantes de las últimas décadas en mecánica estadística es la derivación de los teoremas de fluctuación. Notablemente, las identidades de Jarzynski [1] y Crooks [2] relacionan mediante una igualdad las fluctuaciones de trabajo en sistemas fuera del equilibrio, con la diferencia de energía libre entre estados de equilibrio. Estos teoremas resultaron ser útiles para evaluar experimentalmente energías libres en la nanoescala [3,4]. Con el avance tecnológico de los últimos años, que permite controlar con extrema precisión la dinámica de un número pequeño de sistemas cuánticos [5,6], es posible ir más allá y acceder experimentalmente al régimen cuántico. Es así que adquiere ya sentido práctico estudiar los principios termodinámicos en estos sistemas y surge el área conocida actualmente como termodinámica cuántica [7]. Esta es un área interdisciplinaria que intenta comprender problemas tales como el surgimiento de las leyes de la termodinámica a partir del sustrato cuántico, las limitaciones y ventajas que surgen a partir de considerar máquinas térmicas que operan en el régimen cuántico, la relación entre la termodinámica y teoría cuántica de la información, propiedades de sistemas cuánticos fuera del equilibrio, entre otros. En el régimen cuántico, conceptos tales como el trabajo o calor requieren ser redefinidos ya que su definición clásica carece de sentido en estos sistemas. Para un sistema cuántico aislado, el trabajo realizado puede ser definido en términos de la diferencia de energía medida durante la realización de un determinado proceso. Las mediciones de energía, tal como sucede con toda medición en mecánica cuántica, traen aparejado el colapso de la función de onda a un autoestado de energía. De esta forma, además de las fluctuaciones del estado inicial que podrían tener origen térmico, aparecen naturalmente las fluctuaciones cuánticas. Si uno acepta esta definición de trabajo es posible extender los teoremas de fluctuación a sistemas cuánticos [8,9].

1. Trabajo en sistemas cuánticos como medición proyectiva generalizada

El trabajo en sistemas cuánticos no es un observable usual ya que no es posible construir un operador hermítico que lo represente. Esto se debe simplemente a que los valores posibles de trabajo se encuentran determinados por las posibles diferencias de energía, cuya cantidad es típicamente más grande que la dimensión del espacio de estados. Por lo tanto, un operador hermítico que represente al trabajo no puede existir. Esto no implica, por cierto, que el trabajo no puede ser medido. Por el contrario, la estrategia natural para medir trabajo en un sistema sometido a un proceso unitario U_S , donde el Hamiltoniano del sistema cambia durante un determinado intervalo de tiempo, consiste en medir la energía en los tiempos inicial y final. De esta manera, es posible definir la distribución de probabilidad para el trabajo como:

$$P(W) = \sum_{n,m} p_n p_{n,m} \delta[W - (\tilde{E}_m - E_n)] \quad (1)$$

donde $W = \tilde{E}_m - E_n$ son los valores posibles de trabajo en una dada realización, E_n y $\tilde{E}_m$ son los autovalores de los Hamiltonianos inicial y final respectivamente, p_n es la probabilidad de medir E_n en el tiempo inicial, $p_{n,m}$ es la probabilidad condicional de transición (la probabilidad de que dado que inicialmente se detectó E_n al final se obtenga $\tilde{E}_m$) y δ es la delta de Dirac. Considerando que el sistema inicialmente se encuentra en equilibrio térmico a temperatura inversa β , y luego es sometido a un proceso unitario donde el Hamiltoniano inicial H cambia a un Hamiltoniano final $\tilde{H}$ resulta sencillo derivar la igualdad de Jarzynski:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F} \quad (2)$$

donde el promedio se evalúa de acuerdo a la distribución de probabilidad $P(W)$ y ΔF es la variación de energía libre de Helmholtz considerando los Hamiltonianos inicial y final a la temperatura de equilibrio inicial. De esta manera, es posible relacionar propiedades del sistema fuera de equilibrio, como la distribución de probabilidad de trabajo, y cantidades de equilibrio, como la energía libre es independiente de la evolución particular del sistema.

Realizar la medición a dos tiempos de la energía en sistemas cuánticos resulta complicado [10], principalmente debido a que inevitablemente las mediciones proyectivas perturban al sistema cuántico. Sin embargo, recientemente se pudo obtener experimentalmente la distribución de trabajo utilizando iones atrapados [11]. Un método alternativo que fue propuesto para evaluar la distribución cuántica de trabajo se basa en estimar la transformada de Fourier (o función característica) [12,13] y fue implementado en sistemas simples de RMN [14]. El tercer método fue propuesto por nuestro grupo y consiste medir el trabajo utilizando una única medición [15].

La idea principal detrás del método que permite evaluar el trabajo en un sistema cuántico mediante una única medición, radica principalmente en la siguiente observación: la medición de trabajo no es más que una medición generalizada (conocida como POVM) [15]. Este es el tipo de medición más general que se puede definir en mecánica cuántica, y siempre puede ser realizada acoplando al sistema con otro auxiliar midiendo proyectivamente sobre el sistema completo. Este método también puede ser descripto mediante un algoritmo cuántico que permitiría obtener un muestreo fiel y eficiente de $P(W)$ en una computadora cuántica [15]. Por otro lado, una estrategia simple para llevar a cabo la medición de trabajo se encuentra descripta en el circuito de la

Fig.1. En este caso consideramos al sistema S sobre el cual estamos interesados en medir el trabajo realizado en alguna realización de un proceso, y un sistema auxiliar A descrito por un grado de libertad continuo con variables conjugadas de posición y momento. El procedimiento entonces consiste en primero implementar una interacción inicial entre S y A descrita por el siguiente operador evolución $U = e^{-i\lambda \hat{x} H}$, donde $\hat{x}$ es el operador de posición en A y λ es una constante de interacción. Esto induce un registro coherente en el momento de A que es proporcional al valor de la energía S. Se puede notar que este tipo de interacción es similar a la que se genera entre el momento y espín de las partículas en el célebre experimento de Stern-Gerlach. Luego ocurre el proceso sobre el sistema, descrito por la operación unitaria U_S , y posteriormente una interacción final entre ambos sistemas descrita por $\tilde{U} = e^{i\lambda \hat{x} \tilde{H}}$. Esta evolución conjunta permite crear finalmente un registro coherente en el estado de A de todos los posibles valores de trabajo. Una medición final de la variable momento de A revela un determinado valor de W con densidad de probabilidad $P(W)$ [15].

Con respecto a su implementación experimental, existen propuestas para su aplicación en distintos sistemas. En [16] presentamos dos propuestas para medir trabajo y calor en ensambles de átomos fríos. Utilizando la luz como sistema auxiliar, y una interacción entre luz-materia basada en la rotación de Faraday cuántica, es posible acceder a la probabilidad de trabajo haciendo una simple medición homodina de la luz. La idea central consiste en acoplar los átomos con un grado de libertad continuo de la luz caracterizado por las cuadraturas de la luz y consta de tres pasos: en primer lugar los átomos interactúan con la luz de manera que se crean correlaciones entre ambos, luego la luz es almacenada en una memoria cuántica y los átomos son sometidos al proceso unitario U_S , posteriormente se recupera la luz de la memoria y se redirecciona nuevamente hacia los átomos de manera que interactúan por segunda vez. La distribución de trabajo y calor de los átomos se encuentra de esta manera codificada en las cuadraturas de la luz y finalmente una detección homodina de la luz revela el valor de trabajo en una dada realización.

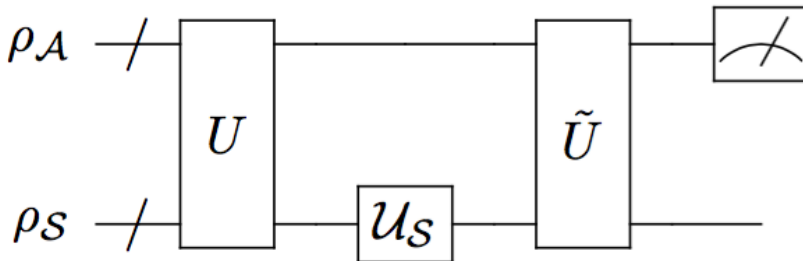


Fig. 1. Circuito cuántico que representa la medición de trabajo sobre un sistema A mediante una única medición generalizada. El sistema S interactúa con otro sistema auxiliar A donde se registran los valores de trabajo y una medición final revela esos valores con la probabilidad adecuada.

Por otro lado, en [15] también propusimos medir trabajo en condensados de Bose-Einstein utilizando un chip [17]. En este caso el sistema en cuestión se encuentra formado por los dos niveles más bajos de energía de átomos de ^{87}Rb que forman el condensado, y el sistema auxiliar se encuentra representado por el grado de libertad continuo asociado con el momento de los átomos. De esta manera, el condensado, que se encuentra atrapado inicialmente en una región cercana al chip, se deja caer por acción de la gravedad. Luego el chip permite aplicar pulsos de corriente a diferentes tiempos que generan un campo magnético no-uniforme acoplado al grado interno de libertad (asociado con los niveles de energía) con el momento de los átomos. De esta forma, es posible implementar las operaciones U y $\tilde{U}$, que resulta ser el mismo tipo de interacción generada en un experimento de Stern-Gerlach. Luego de la aplicación de ambos pulsos, en el estado momento de los átomos se encuentra codificado el valor de trabajo. Finalmente, pasado un determinado tiempo donde los átomos caen libremente, una medición de la posición de los átomos permite evaluar los valores de trabajo, cuyos valores aparecerán de acuerdo con la distribución $P(W)$. Es de destacar que pudimos implementar experimentalmente esta última propuesta verificando también la igualdad de Jarzynski a nivel cuántico, trabajo que fue fruto de una colaboración con el grupo de la Universidad de Ben-Gurion, y sus resultados serán publicados en breve.

2. Transición cuántico-clásica en la distribución de trabajo

La definición de trabajo en sistemas cuánticos, como vimos anteriormente, requiere la medición de la energía en dos tiempos. Mientras que clásicamente se pueden determinar las trayectorias y determinar así el valor de trabajo en un determinado proceso sin perturbar al sistema, la misma idea no puede ser aplicada a sistemas cuánticos ya que una medición inevitablemente perturba el sistema. Es así que existe una diferencia fundamental entre estas definiciones. En un intento de reconciliar estas ideas, la transición cuántico-clásica en la distribución de trabajo ha sido estudiada en sistemas específicos como sistemas armónicos [18-20], en sistemas integrables mediante métodos semiclásicos analizando las probabilidades de transición [21], y numéricamente en un sistema caótico [22]. En lo que sigue haré un resumen de nuestros avances recientes en el estudio del principio de correspondencia para la probabilidad de trabajo, donde mediante el uso de sistemas caóticos logramos un tratamiento bastante más general [23].

Consideraremos un sistema cuántico cuyo Hamiltoniano H_ξ depende de un parámetro de control ξ . Inicialmente el sistema se encuentra en equilibrio térmico a una temperatura inversa proporcional a β . Luego, el sistema se desacopla del baño térmico, y el parámetro de control cambia súbitamente desde $\xi_0 \rightarrow \xi_f$, apartando al sistema fuera del equilibrio. El trabajo resultante de este

proceso se encuentra descrito por una distribución de probabilidad que nos interesará determinar. El enfoque que utilizaremos para estudiar el principio de correspondencia se basa en el uso de la función característica [18,24], que se encuentra definida mediante la transformada de Fourier de la distribución de trabajo:

$$G(u) = \int dW e^{iuW} P(W) \quad (3)$$

Es sencillo de ver que la función característica cuántica $G^Q(u)$ para un sistema que se encuentra sometido a un cambio abrupto del Hamiltoniano se puede expresar como:

$$G^Q(u) = \langle e^{iuH_{\xi_f}} e^{-iuH_{\xi_0}} \rangle = \text{Tr} \left[e^{iuH_{\xi_f}} e^{-iuH_{\xi_0}} \varrho_\beta \right], \quad (4)$$

donde ϱ_β es el estado térmico. A partir de esta expresión, se puede notar que u tiene las características asociadas al tiempo en una evolución cuántica. Podemos ver que si u es reemplazado por $t/\hbar$, $G^Q(u)$ puede ser interpretada como la amplitud de probabilidad entre dos evoluciones diferentes, o simplemente la amplitud promediada del eco de Loschmidt. Nuestro enfoque está basado fuertemente en un método semiclásico derivado en [25-27]. Este método resulta ser eficiente para computar la amplitud de fidelidad y además tiene aplicaciones en diferentes áreas como el estudio de la dinámica molecular, el cómputo de la densidad local de estados en sistemas caóticos, entre otros. Esta representación se la conoce como *dephasing representation (DR)*.

Nuestro sistema se encontrará descrito por un Hamiltoniano $H_\xi = H_0 + \xi V$ y en un dado instante de tiempo cambia súbitamente $\xi_0 \rightarrow \xi_f$. Luego, la función característica en la *DR* puede ser escrita como:

$$G^{DR}(u) = \int d^{2D} x_0 \mathcal{W}_\beta(x_0) \exp[i \Delta S(x_0, u/\hbar)/\hbar] \quad (5)$$

donde D es el número de grados de libertad del sistema, $x_0 \equiv (x, p) \in \mathbb{R}^{2D}$, $\Delta S(x_0, t) = \int_0^t d\tau \Delta H(x(\tau))$ puede ser interpretada como una diferencia de acción, $\Delta H \equiv H_{\xi_f} - H_{\xi_0}$, $x(\tau)$ son las coordenadas en el espacio de fases a tiempo τ de una trayectoria generada por el Hamiltoniano H_{ξ_0} cuyas condiciones iniciales son x_0 , y $\mathcal{W}_\beta(x_0)$ es la función de Wigner del estado de Gibbs del sistema evaluada en x_0 . Dado que la función de Wigner es lineal, el estado térmico del sistema se encuentra representado por una función de Wigner que es una suma convexa de las funciones de Winger de los autoestados del sistema cuyos pesos corresponden a la distribución de Boltzmann. La siguiente aproximación que utilizaremos se conoce como conjetura de ergodicidad cuántica [28-29], la cual

establece que: la función de Wigner de un autoestado típico de energía E , de un Hamiltoniano cuya contraparte clásica es caótica puede ser aproximada por la densidad de probabilidad clásica de Liouville en una capa de energía E del Hamiltoniano. Es decir, la función de Wigner de los autoestados de energía de estos Hamiltonianos puede aproximarse por una función constante y correctamente normalizada que es diferente de cero sólo sobre los puntos del espacio de fases en la capa de energía correspondiente. Aplicando estas aproximaciones a la Ec. (5) arribamos a la siguiente expresión semiclásica (SC) para la función característica [23]:

$$G^{SC}(u) = \int d^{2D} x_0 \frac{e^{-iuH_{\xi_0}}}{Z_{\xi_0}^C} \exp[i \Delta S(x_0, u/\hbar)/\hbar] \quad (6)$$

donde $Z_{\xi_0}^C$ es la función partición clásica del sistema correspondiente al estado inicial de equilibrio. Esta es una expresión simple que resulta ser eficiente para el cálculo de la función característica en sistemas caóticos. Además, es posible mostrar analíticamente que en el límite semiclásico $\hbar \rightarrow 0$, manteniendo todas las cantidades clásicas fijas, y aplicando la transformada de Fourier inversa a la función característica, podemos recuperar la distribución clásica (C) [23]:

$$P_{\hbar \rightarrow 0}^{SC}(W) = \frac{1}{2\pi} \int du e^{-iuW} G_{\hbar \rightarrow 0}^{SC}(u) = P^C(W) \quad (7)$$

Es así que la expresión derivada anteriormente nos permite relacionar de manera explícita la distribución de trabajo cuántica con su contraparte clásica.

Como vimos, la expresión obtenida en principio puede ser utilizada en sistemas caóticos. A modo de ejemplo mostraremos su aplicación a un modelo específico. En particular, consideramos una partícula cuántica en un billar desimetrizado. Evaluamos la distribución de trabajo debida a una perturbación súbita del sistema por una función potencial ξV , que consiste en un conjunto de funciones Gaussianas centradas en diferentes puntos del espacio de fases [23]. Este sistema resulta de interés, ya que es posible obtener la función característica cuántica exacta por métodos numéricos, y luego comparar con la expresión semiclásica derivada anteriormente Ec. (6). La evaluación semiclásica resulta simple ya que la convergencia del método es rápida y requiere el cómputo de la evolución clásica del sistema sobre una cantidad pequeña de condiciones iniciales en el espacio de fases.

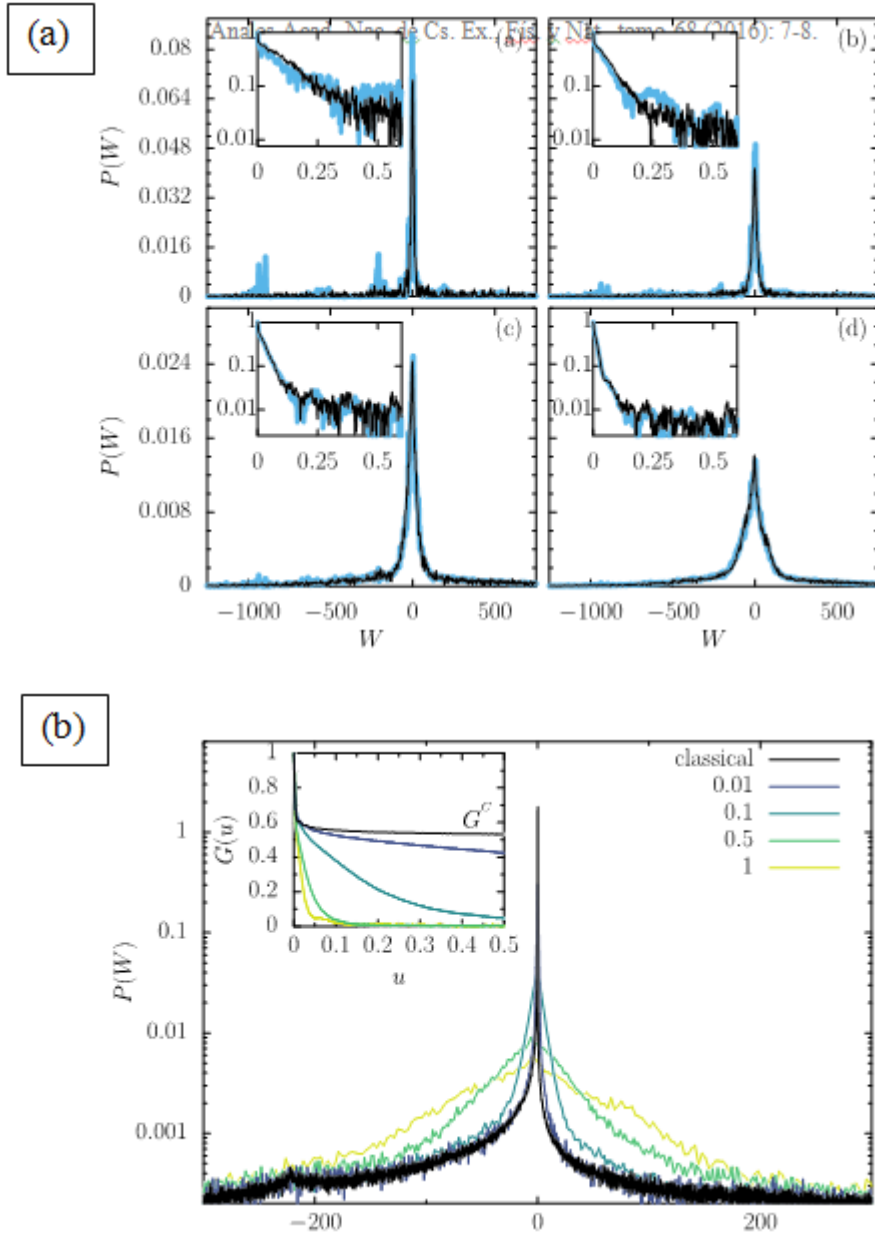


Fig. 2. (a) Densidad de probabilidad de trabajo cuántica (celeste) y semiclassical (negro) para diferentes temperaturas, desde (a)-(d): $\beta = 2^{-6}, 2^{-8}, 2^{-10}, 2^{-12}$. En el añadido de cada figura mostramos la función característica correspondiente. (b) Distribuciones clásicas y semiclassical de trabajo para $\beta = 2^{-12}$, y $\hbar = 0.01, 0.1, 0.5, 1$, donde se puede ver la convergencia de la distribución de probabilidad en el límite $\hbar \rightarrow 0$. En el añadido también se observa la función característica en estos casos. Figuras de [15].

En la Fig. 2.a se puede observar que el método semiclassical provee una buena aproximación a la distribución cuántica de trabajo que mejora a medida que aumenta la temperatura. Por otro lado, en la Fig. 2.b se observa

cómo la distribución de probabilidad semiclásica converge a la distribución clásica en el límite $\hbar \rightarrow 0$.

Por último, podemos notar que un proceso genérico se puede representar mediante una evolución unitaria durante un determinado tiempo, y en este caso la función característica cuántica se encuentra representada por $G^Q(u) = \text{Tr}[e^{iuH_{\xi_f}} \mathcal{U}_s e^{-iuH_{\xi_0}} \varrho_\beta \mathcal{U}_s^\dagger]$, donde $\mathcal{U}_s$ es la operación unitaria asociada al proceso. De esta manera, todo proceso puede ser interpretado como un cambio súbito del Hamiltoniano siempre que defina dicho Hamiltoniano de manera apropiada: $G^Q(u) = \text{Tr}[e^{iu \mathcal{U}_s^\dagger H_{\xi_f} \mathcal{U}_s} e^{-iuH_{\xi_0}} \varrho_\beta]$. Basados en esta observación y en estudios preliminares, creemos que las ideas expuestas en [23] pueden ser extendidas a procesos más generales que ocurren en sistemas caóticos.

3. Conclusiones

El estudio de la termodinámica en sistemas cuánticos es un área de mucho interés actualmente. En este artículo se hizo una revisión del concepto de trabajo en sistemas cuánticos poniendo especial énfasis en nuestros aportes recientes. Mostramos una propuesta que permite acceder a la distribución de probabilidad de trabajo mediante una única medición y que es experimentalmente accesible, en particular para sistemas atómicos. Finalmente, nos concentramos en el estudio de la transición cuántico-clásica en la distribución de trabajo, donde mostramos un método semiclásico que permite obtener dicha distribución en ambos límites para sistemas caóticos que sufren un cambio súbito en su Hamiltoniano.

Agradecimientos

Agradezco el financiamiento de ANPCyT (PICT 2013-0621 y PICT 2014-3711), CONICET y UBACyT. El artículo se encuentra basado principalmente en las referencias [15,16,23] agradezco a mis colegas F. Cerisola, I. García-Mata, J. P. Paz y D. A. Wisniacki co-autores de estos trabajos.

Referencias

- [1] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* 78, 2690 (1997).
- [2] G.E. Crooks, *Phys. Rev. E* 60, 2721 (1999).
- [3] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco & C. Bustamante, *Science* 296, 1832 (2002).
- [4] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S.B. Smith, I. Tinoco & C. Bustamante, *Nature* 437, 231 (2005).
- [5] I. Bloch, J. Dalibard & W. Zwerger, *Rev. Modern Phys.* 80, 885 (2008).

- [6] D. Leibfried, R. Blatt, C. Monroe & D. Wineland, *Rev. Modern Phys.* 75, 281 (2003).
- [7] J. Goold, M. Huber, A. Riera, L. del Rio & P. Skrzypczyk, *J. Phys. A* 49, 143001 (2016).
- [8] J. Kurchan, cond-mat/0007360 (2000).
- [9] H. Tasaki, cond-mat/0009244 (2000).
- [10] G. Huber, F. Schmidt-Kaler, S. Deffner & E. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* 101, 070403 (2008).
- [11] S. An, J.-N. Zhang, M. Um, D. Lv, Y. Lu, J. Zhang, Z.-Q. Yin, H. Quan & K. Kim, *Nature Phys.* 11, 193 (2015).
- [12] L. Mazzola, G. De Chiara & M. Paternostro, *Phys. Rev. Lett.* 110, 230602 (2013).
- [13] R. Dorner, S. Clark, L. Heaney, R. Fazio, J. Goold & V. Vedral, *Phys. Rev. Lett.* 110, 230601 (2013).
- [14] T.B. Batalhao, A.M. Souza, L. Mazzola, R. Auccaise, R.S. Sarthour, I.S. Oliveira, J. Goold, G. De Chiara, M. Paternostro & R. M. Serra, *Phys. Rev. Lett.* 113, 140601 (2014).
- [15] A.J. Roncaglia, F. Cerisola & J.P. Paz, *Phys. Rev. Lett.* 113, 250601 (2014).
- [16] G. De Chiara, A.J. Roncaglia & J. P. Paz, *New J. Phys.* 17, 035004 (2015).
- [17] S. Machluf, Y. Japha & R. Folman, *Nature Commun.* 4, 2424 (2013).
- [18] S. Deffner & E. Lutz, *Phys. Rev. E* 77, 021128 (2008).
- [19] P. Talkner, P.S. Burada & P. Hanggi, *Phys. Rev. E* 78, 011115 (2008).
- [20] P. Talkner, M. Morillo, J. Yi & P. Hanggi, *New J. Phys.* 15, 095001 (2013).
- [21] C. Jarzynski, H. Quan & S. Rahav, *Phys. Rev.X* 5.031038 (2015).
- [22] L. Zhu, Z. Gong, B. Wu, H. Quan, *et al.*, *Phys. Rev. E* 93, 062108 (2016).
- [23] I. García-Mata, A.J. Roncaglia & D.A. Wisniacki, arXiv:1610.08874 (2016).
- [24] P. Talkner, E. Lutz & P. Hanggi, *Phys. Rev. E* 75, 050102 (2007).
- [25] J. Vaníček & E.J. Heller, *Phys. Rev. E* 68, 056208 (2003).
- [26] J. Vaníček, *Phys. Rev. E* 70, 055201 (2004).
- [27] J. Vaníček, *Phys. Rev. E* 73, 046204 (2006).
- [28] M.V. Berry, *J. Phys. A* 10, 2083 (1977).
- [29] A. Voros, in *Lecture Notes in Physics*, Vol. 93, edited by A.V.M.-J. Giannoni & J. Zinn-Justin, Springer, Berlin, 1979.

Manuscrito recibido el 6 de abril de 2017

Aceptado el 28 de abril de 2017.

EDADES U-Pb EN CIRCONES DETRÍTICOS DE LA FORMACIÓN TORDILLO EN LA CUENCA NEUQUINA, CENTRO-OESTE DE ARGENTINA: IMPLICANCIAS EN LA EDAD ABSOLUTA DEL LÍMITE JURÁSICO-CRETÁCICO

Maximiliano Naipauer

Instituto de Estudios Andinos “Don Pablo Groeber” (Departamento de Ciencias Geológicas, FCEN - Universidad de Buenos Aires) y CONICET.
Ciudad Universitaria (1428), Pabellón II, Depto. de Cs. Geológicas
E-mail: maxinaipauer@gl.fcen.uba.ar

Resumen

La propuesta de este trabajo es presentar y discutir la importancia de los datos U-Pb en circones detríticos recientemente obtenidos por varios autores en la Formación Tordillo, con especial énfasis en las edades de circones más jóvenes provenientes del arco volcánico andino. Los valores U-Pb obtenidos en 12 muestras, distribuidas a lo largo del margen occidental de la cuenca Neuquina, arrojaron edades máximas de depositación entre 152 y 143 Ma (Tithoniano-Berriasiano). Sin embargo, como esta unidad no puede ser más joven que Tithoniano temprano por estar cubierta por facies marinas fosilíferas de la Formación Vaca Muerta, Tithoniano temprano-Valanginiano temprano, los datos obtenidos indican una diferencia temporal con el límite J/K (ca. 145 Ma) establecido en la Carta Cronoestratigráfica Internacional. Las edades U-Pb en circones detríticos indican que la edad del límite debería ser al menos 5 millones de años más joven y aproximarse a los ca. 140 Ma, como ya lo han sugerido otros estudios geocronológicos realizados en la Formación Vaca Muerta.

Palabras clave: geocronología, cuenca Neuquina, circones detríticos, Jurásico

Abstract

U-Pb detrital zircons ages of the Tordillo Formation in the Neuquén Basin, central-western Argentina: implications in the absolute age of the Jurassic-Cretaceous boundary. The purpose of this paper is to present and discuss U-Pb detrital zircon ages published by several authors for the Tordillo Formation, with special attention to the youngest ages for these zircons that were derived from the Andean

volcanic arc. These U-Pb ages, which come from 12 samples from different places in the Neuquén Basin, show maximum depositional ages ranging from 152 Ma to 143 Ma (Tithonian-Berriasian). As the Tordillo Formation cannot be younger than early Tithonian as it is covered by the fossiliferous marine facies of the Early Tithonian-Early Valanginian, Vaca Muerta Formation, these zircon ages conflict with that of the J/K boundary (ca 145 Ma) established in the International Chronostratigraphic Chart. These detrital zircon ages thus demonstrate that the age of the J-K boundary should be at least five million years younger and approach 140 Ma, as suggested by previous geochronological studies in the Vaca Muerta Formation.

Keywords: geochronology, Neuquén Basin, detrital zircons, Jurassic

Introducción

Las sucesiones sedimentarias depositadas durante del Jurásico Tardío y el Cretácico Temprano tienen un gran desarrollo entre los ~32° y 40° LS en el centro-oeste de Argentina y forman parte del relleno de la cuenca Neuquina (Fig. 1). Están agrupadas dentro de la unidad litoestratigráfica denominada Grupo Mendoza que se caracteriza por sus espesos depósitos de origen continental, mixto y marino [1,2]. En los sectores más occidentales de la cuenca aparecen con frecuencia intercalaciones de coladas volcánicas, tobas de caída y material volcaniclastico que están relacionadas con la posición de retroarco de la cuenca [3]. En los últimos años este escenario tomó especial interés porque las rocas volcánicas permiten datar por métodos geocronológicos precisos (U-Pb en circones) las sucesiones sedimentarias. Esto, sumado a que las facies marinas poseen un contenido fosilífero que permite realizar una bioestratigrafía de alta resolución, hace que el Grupo Mendoza tenga un potencial único a nivel global para las determinaciones de las edades absolutas de los sistemas Jurásico y Cretácico [4-8].

La propuesta de este trabajo es presentar y discutir la importancia de los datos U-Pb en circones detríticos recientemente obtenidos por varios autores en la Formación Tordillo, con especial énfasis en las edades más jóvenes de circones provenientes del arco volcánico andino [6,9-11]. Estos valores permiten determinar con precisión la edad máxima de deposición de la unidad y discutir una diferencia de al menos cinco millones de años con la edad absoluta del límite J/K establecido en la Carta Cronoestratigráfica Internacional (Fig. 2). Esta formación es particularmente importante porque presenta el mayor número de edades U-Pb del Jurásico Superior de la cuenca Neuquina, principalmente porque su composición arenosa y volcaniclastica es ideal para la concentración de circones detríticos.

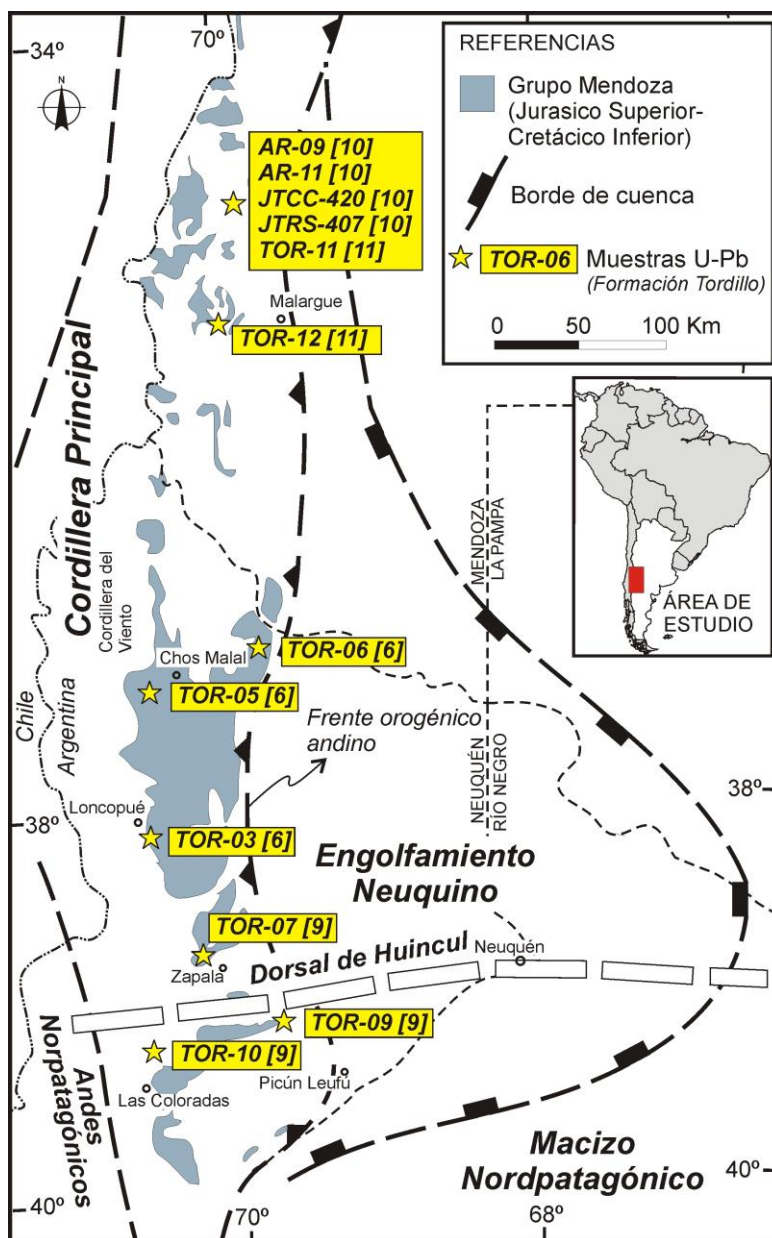


Fig. 1. Mapa regional de la cuenca Neuquina donde se detallan los afloramientos del Grupo Mendoza y se ubican las muestras de circones analizadas por U-Pb en la Formación Tordillo tomados de diferentes trabajos. Además, se pueden observar las provincias geológicas y los rasgos estructurales más importantes de la región analizada.

1. Las edades U-Pb y el Grupo Mendoza

El análisis de edades U-Pb en circones detríticos es una herramienta muy utilizada para obtener información valiosa sobre procedencia sedimentaria y edades máximas de depositación [12-14]. En cuencas sedimentarias asociadas

a una fuente ígnea, como puede ser un arco magmático, la procedencia de los circones está fuertemente controlada por el aporte de material volcánico joven y vinculado con el arco volcánico [15]. En estos casos los patrones de edades de los circones detríticos permiten determinar edades máximas de depositación muy cercanas a la edad de sedimentación [14-16]. En la cuenca neuquina los análisis de procedencia sedimentaria, basados principalmente en estudios petrográficos y geoquímicos, indican una participación dominante de rocas volcánicas en la fuente con áreas de basamento ígneo-metamórfico subordinadas [17-20]. Esto se debe a que la cuenca se desarrolló en una posición de retroarco desde el comienzo de la implantación del arco volcánico andino a principios del Jurásico [3,21]. La ubicación detrás del arco originó, además, que muchas de las sucesiones presenten depósitos primarios de tobas y niveles volcanoclásticos intercalados.

El ciclo sedimentario correspondiente al Grupo Mendoza [1] comienza con típicas facies rojas de ambiente continental agrupadas dentro de la Formación Tordillo, motivo de este trabajo. Continúan facies marinas profundas de una inundación rápida y con un máximo de expansión de cuenca, representadas en la Formación Vaca Muerta [22]. Por último, se desarrollan facies mixtas, continentales y marinas con características cada vez más restringidas, incluidas en las formaciones Mulichinco y Agrio [22].

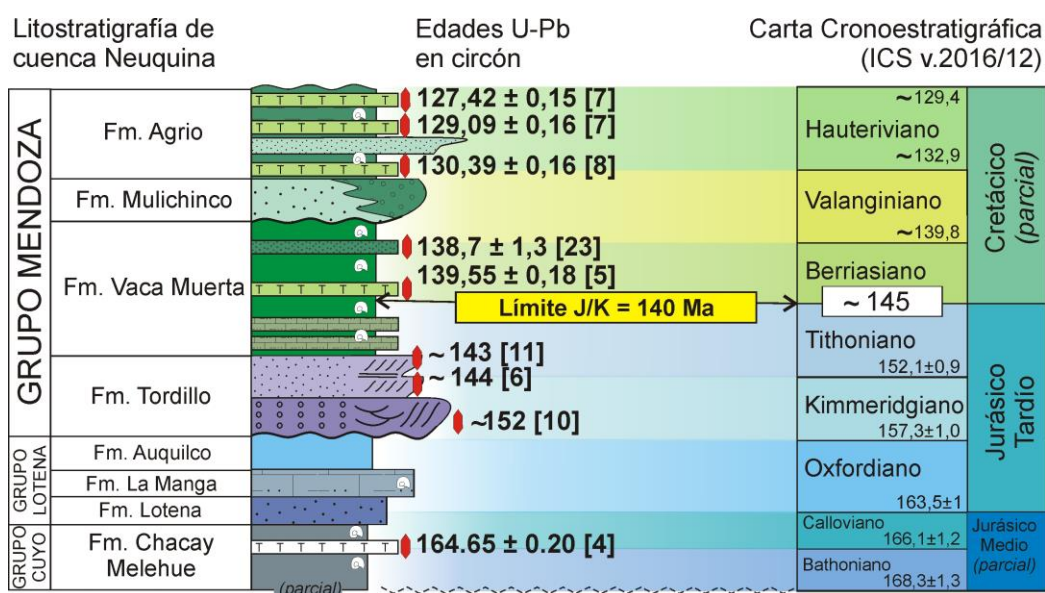


Fig. 2. Columna litoestratigráfica del Grupo Mendoza con las edades absolutas U-Pb en circon obtenidas por varios autores y su comparación con los pisos del Jurásico Medio-Superior y parte del Cretácico Inferior, según la Carta Cronoestratigráfica Internacional [24]. Además, se agregan los grupos Lotena y parte de Cuyo con una edad absoluta U-Pb que es mencionada en el texto [4].

Figura modificada de [5] y [7].

La edad de la base del grupo es asignada al Kimmeridgiano por la posición estratigráfica de la Formación Tordillo, dado que se apoya en discordancia sobre el Grupo Lotena en el que la Formación La Manga porta una fauna de amonoideos del Oxfordiano (~160 Ma) [25,26] (Fig. 2). Es importante destacar que en la región centro occidental de la cuenca, en la Cordillera del Viento (Fig. 1), fue datado por U-Pb un nivel de toba intercalado en la Formación Chacay Melehue (Grupo Cuyo) que arrojó una edad de $164,64 \pm 0,2$ Ma [4]. Esta edad absoluta está de acuerdo con la fauna bien documentada de amonites presentes en la sucesión y que coincide con el Calloviano en el Jurásico Medio alto (Fig. 2). Por otro lado, la edad del techo del Grupo Mendoza está bien establecida en la Formación Agrio debido a su contenido abundante de amonites y nanofósiles calcáreos [27]. Cabe destacar que en esta unidad se han obtenido varias edades absolutas U-Pb de alta precisión (CA-ID-TIMS; *Chemical Abrasion Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry*) que permitieron anclar los límites del piso Hauteriviano entre los ca. 132 y 126 Ma [7,8] (Fig. 2). Estos autores indican que la terminación del piso Hauteriviano debiera ser unos cuatro millones de años más joven que el actual límite superior propuesto en la Carta Cronoestratigráfica Internacional (ca. 129,4 Ma; Fig. 2).

Particularmente, la Formación Tordillo [28] y unidades equivalentes como las formaciones Quebrada del Sapo, Sierras Blancas y Catriel [29] están integradas por facies típicamente continentales de origen fluvial, de abanico aluvial y en menor proporción eólicas [17,30]. No contienen fósiles pero por su posición estratigráfica son asignadas relativamente al Kimmeridgiano-Tithoniano temprano, los últimos dos pisos del Jurásico (Fig. 2). El techo o edad mínima de la unidad está muy bien acotado por la depositación paraconcordante de las pelitas negras marinas de la Formación Vaca Muerta. Esta unidad posee un abundante contenido fosilífero (amonites, bivalvos, nanofósiles calcáreos, radiolarios, entre otros) que permite acotar su depositación entre el Tithoniano temprano alto y el Valanginiano temprano (Jurásico Superior - Cretácico Inferior) [5,31-34]. Por lo tanto, el límite Jurásico-Cretácico está ubicado dentro en la sucesión de la Formación Vaca Muerta y ha sido definido de acuerdo al contenido de las biozonas andinas de amonites [5,35], la aparición de nanofósiles calcáreos diagnósticos del Cretácico Inferior [5] y estudios basados en calpionélidos, cicloestratigrafía y magnetoestratigrafía [36,37].

2. Edad del límite Jurásico/Cretácico

La edad absoluta del límite Jurásico/Cretácico a nivel global, y de la mayor parte de los pisos del Jurásico Superior y Cretácico Inferior, todavía no han sido acotadas con precisión por datos geocronológicos robustos (Fig. 2). Estos pisos fueron definidos en sucesiones estratigráficas tipo de Europa en base a bioestratigrafía de amonites, calpionélidos y bioeventos de nanofósiles calcáreos provenientes de la provincia Mediterránea del Tethys, los que están calibrados temporalmente a través de estudios magnetoestratigráficos por la secuencia “M”

de crones de polaridad magnética [38]. La incertidumbre de las edades de los distintos pisos en la Carta Cronoestratigráfica v2016/12 de la Comisión Internacional de Estratigrafía queda evidenciada porque todos los valores propuestos son aproximados, por ejemplo el límite J/K está definido en ~145 Ma (Fig. 2). Ésto se debe principalmente a la ausencia de niveles volcánicos intercalados en las secciones clásicas europeas que permitan realizar dataciones isotópicas precisas de U-Pb en circones. La ausencia de volcanismo en las cuencas del Tethys está relacionada principalmente porque son márgenes pasivos sin arcos volcánicos contemporáneos.

3. Análisis U-Pb en circones detríticos de la Formación Tordillo

En este trabajo se integran 12 muestras de la Formación Tordillo analizadas por la metodología de datación U-Pb LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) en circones detríticos separados de areniscas, conglomerados y areniscas volcanoclásticas [6,9-11] (Figs. 3 y 4). Los circones fueron analizados en tres laboratorios diferentes: los datos obtenidos en los trabajos de [9] y [6] se realizaron en el Laboratorio de Geología Isotópica de la Universidad Federal de Rio Grande del Sur (Brasil), las muestras del trabajo de [10] en el Laboratorio de Geocronología de la Universidad de Brasilia (Brasil) y los análisis de [11] en el *Laser Chron Center* de la Universidad de Arizona en Texas (EEUU). La metodología y los datos analíticos se pueden consultar en cada uno de los trabajos citados más arriba.

El objetivo principal es analizar los circones derivados de la fuente volcánica más joven debido a que permiten definir una edad máxima de depositación muy cercana a la verdadera edad de sedimentación de la Formación Tordillo. Se construyeron los histogramas de frecuencia y probabilidad relativa de las 12 muestras con las edades obtenidas menores a 500 Ma, resaltando el pico más joven de máxima frecuencia debido a que es interpretado en este trabajo como el mejor valor de edad máxima de depositación [14].

Como se observa en la Fig. 3, las muestras del sector sur de la provincia de Neuquén presentan picos de máxima frecuencia con valores jóvenes a los ca. 151 Ma, 150 Ma y 145 Ma, mientras que las muestras del sector norte, arrojaron valores levemente menores a los ca. 143 Ma, 144 Ma y 145 Ma (Fig. 3). Se destaca el patrón de edades de la arenisca volcanoclástica TOR-05 porque presenta una distribución unimodal donde la mayor parte de los circones son jóvenes y forman el pico de máxima frecuencia a los ca. 144 Ma (Fig. 3). Este valor determina una edad máxima de sedimentación muy robusta en términos estadísticos.

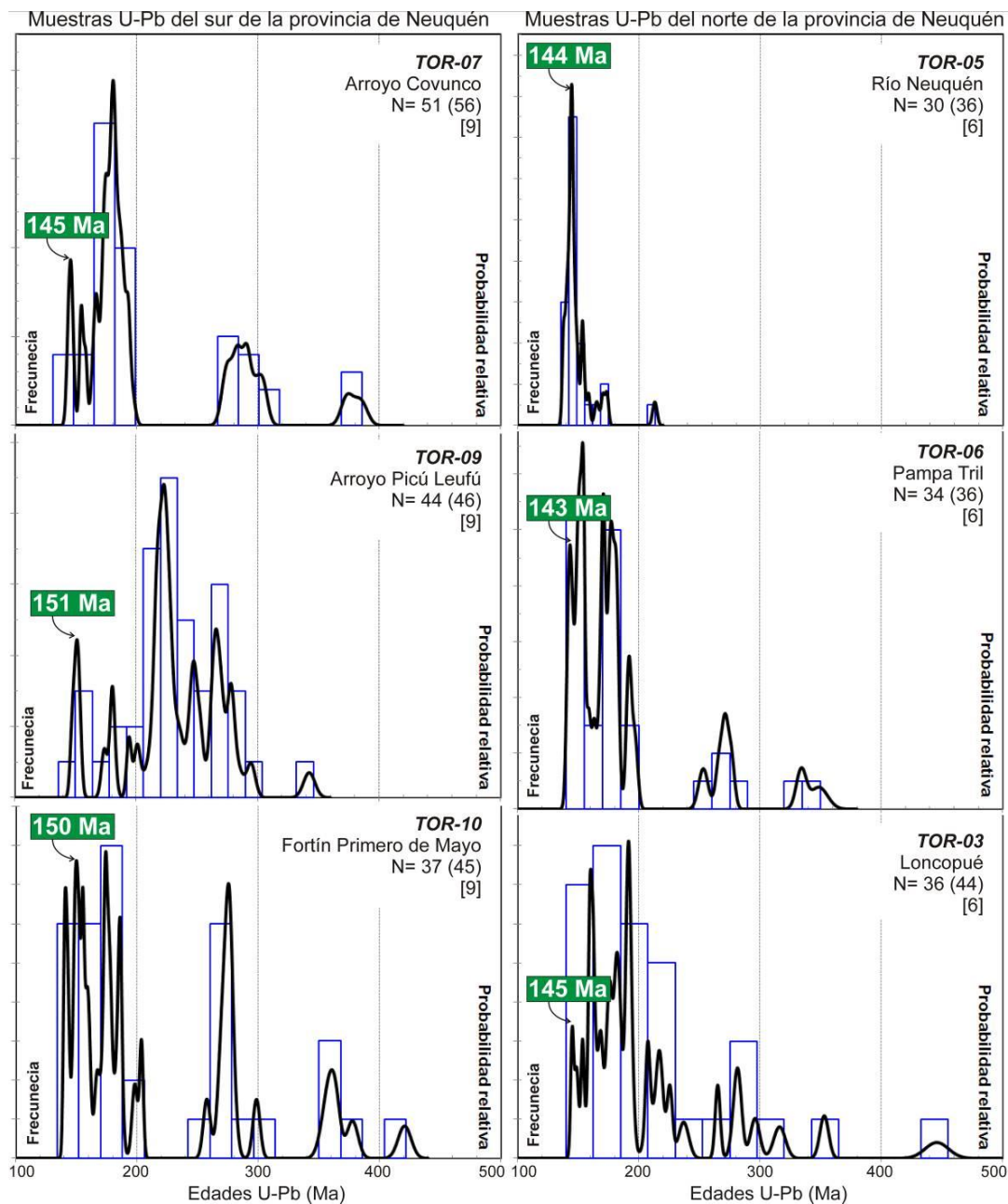


Fig. 3. Histogramas de frecuencia y probabilidad relativa de las muestras analizadas de la Formación Tordillo en la provincia de Neuquén, modificados de [9] y [6]. Los valores en los recuadros verdes determinan la edad máxima de sedimentación para cada localidad y están definidos por los picos de máxima frecuencia relativa de menor valor. La ubicación de las muestras está en la Fig. 1.

Como se observa en la Fig. 3, las muestras del sector sur de la provincia de Neuquén presentan picos de máxima frecuencia con valores jóvenes a los ca. 151 Ma, 150 Ma y 145 Ma, mientras que las muestras del sector norte, arrojaron valores levemente menores a los ca. 143 Ma, 144 Ma y 145 Ma (Fig. 3). Se destaca el patrón de edades de la arenisca volcanoclástica TOR-05 porque presenta una distribución unimodal donde la mayor parte de los circones son jóvenes y forman el pico de máxima frecuencia a los ca. 144 Ma (Fig. 3). Este valor determina una edad máxima de sedimentación muy robusta en términos estadísticos.

En las muestras del sur de la provincia de Mendoza se obtuvieron valores similares (Fig. 4). Las muestras analizadas del río Atuel presentaron edades máximas de depositación, de acuerdo a los picos de menor edad, a los ca. 152 Ma y 149 Ma. Por su parte, las muestras analizadas del río Salado y Anticlinal La Valenciana se observan valores bastante menores de ca. 143 Ma y 149 Ma.

4. Implicancias en la edad absoluta del límite J/C

Los valores de edades máximas de depositación determinados en las 12 muestras analizadas de la Formación Tordillo ubican a esta unidad dentro de los pisos Tithoniano y Berriasiano. Los valores obtenidos entre ca. 143 y 144 Ma en varias de las muestras analizadas sobrepasan claramente el valor del límite J/K (ca. 145 Ma) establecido por en la Carta Cronoestratigráfica Internacional (Fig. 2). Sin embargo, como se describió más arriba, la Formación Tordillo no puede ser más joven que Tithoniano temprano (ca. 150 Ma) porque está cubierta en paraconcordancia por las típicas facies marinas de la Formación Vaca Muerta, que contienen biozonas andinas de amonites del Tithoniano temprano alto y que a su vez poseen correlaciones con las biozonas estándares del Tethys [5,31,33,35].

Por lo tanto, las edades absolutas obtenidas en los depósitos de la Formación Tordillo se encuentran claramente en discrepancia con el valor de edad propuesto para el límite Jurásico-Cretácico en las escalas de tiempo mundiales. Estos resultados ponen en discusión la edad absoluta del mencionado límite el cual sería por lo menos cinco millones de años más joven del definido actualmente.

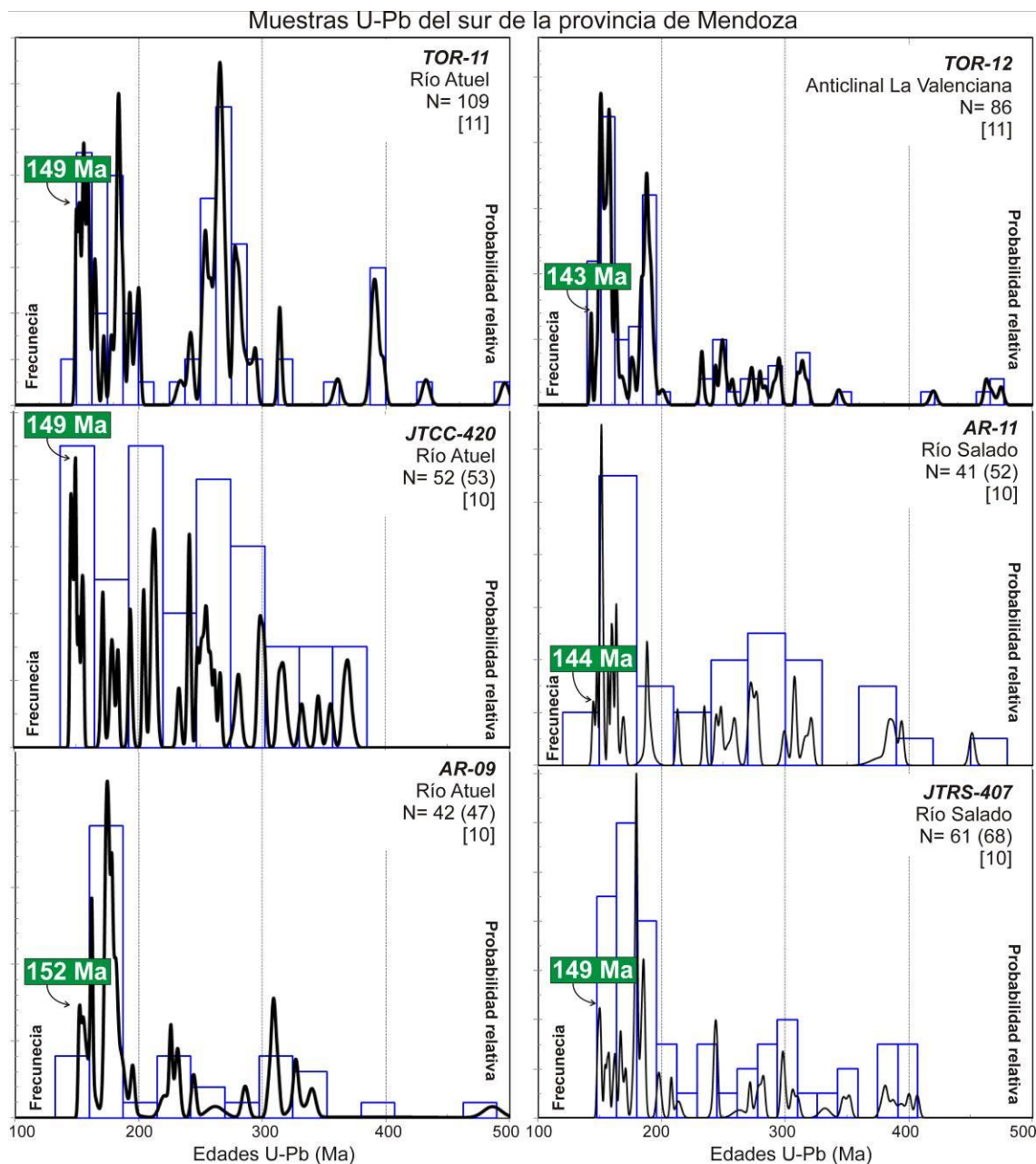


Fig. 4. Histogramas de frecuencia y probabilidad relativa de las muestras analizadas de la Formación Tordillo en la provincia de Mendoza, modificados de [10] y [11]. Los valores en los recuadros verdes determinan la edad máxima de sedimentación para cada localidad y están definidos por los picos de máxima frecuencia relativa de menor valor. La ubicación de las muestras está en la Fig. 1.

Los primeros valores obtenidos en la Formación Tordillo por [9] pusieron por primera vez en evidencia esta discrepancia temporal del límite J/K. Este trabajo motivó nuevos estudios geocronológicos con edades U-Pb de alta resolución (CA-ID-TIMS) en circones provenientes de tobas, pero intercaladas en

las facies marinas de la Formación Vaca Muerta con alta resolución bioestratigráfica. Los primeros resultados se obtuvieron en la localidad de Las Loicas donde aparecen varios niveles de tobas intercalados en las facies marinas del Tithoniano a Berriasiano de Vaca Muerta. El límite J/K quedó definido sobre la base de las zonas de amonites y los bioeventos de nanofósiles calcáreos y uno de los niveles tobáceos ubicado en el Berriasiano temprano fue datado por U-Pb CA-ID TIMS en $139,55 \pm 0,18$ Ma [5]. Este valor permitió a los autores proponer una nueva edad al límite que debería aproximarse a los 140 Ma. Esta edad refuerza los valores obtenidos en la Formación Tordillo (ca. 143 Ma), los que estarían de acuerdo con la bioestratigrafía de los niveles basales de la Formación Vaca Muerta.

5. Conclusiones

La Formación Tordillo posee un componente volcanoclástico que está relacionado con el aporte volcánico del arco andino contemporáneo con la sedimentación. Esto tiene una particular importancia para el cálculo de la edad máxima de depositación de la unidad. Los valores U-Pb obtenidos en circones detríticos de 12 muestras arrojaron edades máximas de depositación entre 152 y 143 Ma que ubican a la sedimentación entre los pisos Tithoniano y Berriasiano según la Carta Cronoestratigráfica Internacional. Sin embargo, esta unidad no puede ser más joven que Tithoniano temprano. Por lo cual, los datos geocronológicos aquí presentados sugieren que la edad del límite J/K debería ser al menos cinco millones de años más joven que la aceptada actualmente y aproximarse a los ca. 140 Ma, confirmando lo que ha sido sugerido por otros estudios geocronológicos realizados en la Formación Vaca Muerta.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo recibido por el CONICET y la Agencia de Promoción Científica y Técnica a través de varios proyectos de investigación otorgados durante los años 2010-2016. Un especial agradecimiento a la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por el Premio Estimulo Enrique M. Hermitte 2016 en Ciencias de la Tierra otorgado y la invitación a publicar este artículo. Por último deseo agradecer la lectura crítica del trabajo del Dr. Victor A. Ramos y la Dra. Beatriz Aguirre-Urreta. Esta es la contribución R-223 del IDEAN.

Referencias

- [1] P.N. Stipanovic, F. Rodrigo, O.L. Baulies, & C.G. Martínez, *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 23, 367 (1968).

- [2] L. Legarreta & M.A. Uliana, en: Geología Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires, R. Caminos (Ed.), *Anales* 29, 399 (1999).
- [3] V.A. Ramos, en: Processes in Continental Lithospheric Deformation, en: S. Clark & D. Burchfiel (Eds.), *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.* 218, 31 (1988).
- [4] S.L. Kamo & A.C. Riccardi, *GFF* 131, 177 (2009).
- [5] V.V. Vennari, M. Lescano, M. Naipauer, M.B. Aguirre-Urreta, A. Concheyro, U. Schaltegger, R. Armstrong, M. Pimentel & V.A. Ramos, *Gondwana Res.* 26, 374 (2014).
- [6] M. Naipauer, M. Tunik, J.C. Marques, E.A. Rojas Vera, G.I. Vujovich, M.M. Pimentel & V.A. Ramos, en: *Geodynamic Processes in the Andes of Central Chile and Argentina*, S. Sepúlveda, L. Giambiagi, L. Pinto, S. Moreiras, M. Tunik, G. Hoke & M. Farías (Eds.), *Geological Society of London, Special Publications* 399, 131 (2015a).
- [7] M.B. Aguirre-Urreta, M. Lescano, M.D. Schmitz, M. Tunik, A. Concheyro, P. Rawson & V.A. Ramos, *Geol. Mag.* 152, 557 (2015).
- [8] M.B. Aguirre-Urreta, M. Schmitz, M. Lescano, M. Tunik, P. Rawson, A. Concheyro, M. Buhler & V.A. Ramos, *Cretaceous Res.* 75, 193 (2017).
- [9] M. Naipauer, E. García Morabito, J.C. Marques, M. Tunik, E. Rojas Vera, G.I. Vujovich, M. Pimentel & V.A. Ramos, *Tectonophysics*, 524-525, 59 (2012).
- [10] M. Naipauer, F. Tapia, J. Mescua, M. Farías, M.M. Pimentel & V.A. Ramos, *J. South Amer. Earth Sci.* 64 434 (2015).
- [11] B.K. Horton, F. Fuentes, A. Boll, D. Starck, S.G. Ramirez & D.F. Stockli, *J. South Amer. Earth Sci.* 71, 17 (2016).
- [12] P.A. Mueller, A.L. Heatherington, J.L. Wooden, R.D. Shuster, A.P. Nutman & I.S. Williams, *Geology* 22, 119 (1994).
- [13] C.M. Fedo, K.N. Sircombe & R.H. Rainbird, en: *Zircon*, J.M. Hanchar & P.W.O. Hoskin (Eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 53, 277 (2003).
- [14] G. Gehrels, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 127 (2014).
- [15] P.A. Cawood, C.J. Hawkesworth & B. Dhuime, *Geology* 40, 875 (2012).
- [16] W.R. Dickinson & G. Gehrels, *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 115 (2009).
- [17] C.A. Gulisano, *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 235 p. (1988).
- [18] K.J. Eppinger & U. Rosenfeld, *Tectonophysics* 259, 229 (1996).
- [19] L.A. Spalletti, I. Queralt, S.D. Matheos, F. Colombo & J. Maggi, *J. South. Am. Earth. Sci.* 25, 440 (2008).
- [20] L.A. Spalletti, *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat.* 65, 28 (2013).
- [21] G.D. Vergani, A.J. Tankard, H.J. Belotti & H.J. Welsink, en: *Petroleum Basins of South America*, A.J. Tankard, R. Suárez Soruco & H.J. Welsink (Eds.), *American Association of Petroleum Geologists Memoir* 62, 383 (1995).
- [22] C. Weaver, en: *Memoir*, University of Washington, Seattle, 1, 1-469 (1931).
- [23] M. Naipauer, M. Lescano, C. Zavala, B. Aguirre-Urreta, M. Pimentel & V.A. Ramos, *XIV Congreso Geológico Chileno*, La Serena, 4 p. (2015).

- [24] K.M. Cohen, S.C. Finney, P.L. Gibbard & J.-X. Fan, *Episodes* 36, 199 (2013).
- [25] P.N. Stipanovic, *Rev. Asoc. Geol. Argentina* 6, 213 (1951).
- [26] H.A. Leanza, *Rev. Asoc. Geol. Argentina* 45, 272 (1992).
- [27] M.B. Aguirre-Urreta, P.F. Rawson, G.A. Concheyro, P.R. Bown & E.G. Ottone, en: *The Neuquén Basin: a Case Study in Sequence Stratigraphy and Basin Dynamics*, G. Veiga, L. Spalletti, J.A. Howell & E. Schwarz (Eds.), *Geological Society of London, Special Publication* 252, 57-81 (2005).
- [28] P. Groeber, *Rev. Asoc. Geol. Argentina* 1, 177 (1946).
- [29] L.A. Spalletti, C. Arregui & G.D. Veiga, en *Relatorio XVIII Congreso Geológico Argentino: Geología y Recursos Naturales de la provincia del Neuquén*, H. Leanza, J. Vallés, C. Arregui & J.C. Danieli (Eds.) 10, 99 (2011).
- [30] L. Spalletti & F. Colombo Piñol, *Gondwana Res.* 8, 363 (2005).
- [31] H.A. Leanza, en: *Cuencas Sedimentarias del Jurásico y Cretácico de América del Sur*, W. Volkheimer & E. Mussachio (Eds.) 2, 559 (1981).
- [32] M.B. Aguirre-Urreta & P.F. Rawson, en: *Advancing research on living and fossil cephalopods*, F. Olóriz & F.J. Rodríguez-Tovar (Eds.) Plenum Press, New York, pp. 521-529 (1999).
- [33] V.V. Vennari, *Palaeontographica A* 306, 85 (2016).
- [34] V.V. Vennari & I. Pujana, *J. South. Am. Earth. Sci.* 75, 37 (2017).
- [35] A. Riccardi, *Volumina Jurassica* 13, 23 (2015).
- [36] D.A. Kietzmann, R.M. Palma & M.P. Iglesia Llanos, *Sediment. Geol.* 315, 29 (2015).
- [37] M.P. Iglesia Llanos, D. Kietzmann, M. Kohan Martinez & R. Palma, *Cretaceous Res.* 70, 189 (2017).
- [38] J.G. Ogg, G. Ogg & F. Gradstein, *The Concise Geologic Time Scale*, Elsevier, Amsterdam (2016).

*Manuscrito recibido el 28 de abril el 2017.
Aceptado el 12 de mayo de 2017.*

LA FASCINANTE HISTORIA DEL DESCUBRIMIENTO DE LAS TIERRAS RARAS

Enrique J. Baran

Académico Titular de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

Se presenta la compleja historia del descubrimiento de los elementos del grupo de los lantánidos, muchas veces llamados tierras raras, que se extendió por más de un siglo y que involucró a un importante número de científicos de diversas nacionalidades, cuyos perfiles y datos biográficos también se comentan brevemente. Asimismo, se analizan las características químicas y físicas más salientes de esos elementos.

Palabras clave: Tierras raras; Elementos lantánidos; Características químicas y físicas; Historia de su descubrimiento; Científicos involucrados.

Abstract

The fascinating story of the rare earths discovery. The complex story of the discovery of the elements of the lanthanide group, often called rare earths, is presented. This story extended during more than one century, and involved an important number of scientists of different nationalities, whose profiles and biographic data are also briefly commented. Besides, the most relevant chemical and physical characteristics of these elements are also analyzed.

Key words: Rare earths; Lanthanide elements; Chemical and physical characteristics; Story of their discovery; Involved scientists.

Introducción

En el marco de la historia del descubrimiento de los elementos químicos, el de las llamadas tierras raras es uno de los más complejos e interesantes presentando muchas veces ribetes detectivescos y giros inesperados, así como arduas y apasionadas discusiones acerca de prioridades sobre su descubrimiento y la manera de nombrarlos a medida que se los fue caracterizando.

Antes de adentrarnos en esta fascinante historia conviene aclarar algunos aspectos esenciales, referidos a la nomenclatura y configuración electrónica de los elementos en cuestión. Debido a que inicialmente los mismos

fueron obtenidos en la forma de óxidos (llamados *tierras* en esas épocas) presentes en minerales relativamente raros, se los llamó originalmente tierras raras. Aunque este nombre muchas veces se continúa empleando, su utilización resulta en cierto modo desafortunada, por las implicancias que el término raras sugiere.

Si se analizan datos geológicos o geoquímicos modernos se constata de inmediato que varios de estos elementos no son, en realidad, tan raros. Así, p. ej. el lantano, el cerio y el neodimio son más comunes que el plomo, el gadolinio es más abundante que el arsénico y el tulio es un poco más abundante que el yodo y la plata [1,2]. Por este motivo, actualmente se aconseja el empleo del término *lantánidos* para nombrar a estos elementos. Este nombre deriva, por supuesto, de lantano ($Z = 57$), el primero de los elementos de la serie, en orden de pesos atómicos crecientes (ver Fig. 1).

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lantánidos			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actínidos			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Fig.1. Tabla Periódica de los Elementos, mostrando la ubicación de los elementos lantánidos (se ubican entre el Ba ($Z = 56$) y el Hf ($Z = 72$)).

La IUPAC considera también al itrio ($Z = 39$) y al Sc ($Z = 21$) como elementos lantánidos, a pesar de que son mucho más livianos y están ubicados en el 5° y 4° período de la Tabla Periódica, respectivamente. Pero en la naturaleza se los encuentra usualmente asociados a los lantánidos más pesados y en muchas de sus propiedades químicas, al menos el itrio, se asemeja fuertemente a ellos. Y además, como veremos, este último elemento tuvo una importancia central en la historia que vamos a recordar.

El otro tema de interés, es la ubicación de estos elementos en el sistema periódico y su configuración electrónica. Cuando llegamos al sexto

período de la Tabla han quedado completados los niveles de energía 4d, 5s y 5p. Esto ocurre para el Xe, al final del período anterior ($\text{Xe} = [\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$), por lo tanto en el cesio la configuración electrónica será $[\text{Xe}]6s^1$ y para el bario $[\text{Xe}]6s^2$. A partir de ese momento están disponibles las orbitales 5d y 4f y estas últimas se van haciendo gradualmente más estables a medida que aumenta el número atómico de los elementos. El lantano todavía presenta la configuración $[\text{Xe}]6s^25d^1$, pero el elemento siguiente (Ce) ya tiene la configuración $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ mientras que para el Pr la misma es $[\text{Xe}]6s^25d^04f^3$. A partir de ese elemento los sucesivos electrones van ocupando sólo orbitales 4f, hasta llegar al Yb ($[\text{Xe}]6s^25d^04f^{14}$) y al Lu ($[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$). Hay una sola anomalía en este llenado de capas electrónicas, que se da en el caso del Gd ($[\text{Xe}]6s^25d^14f^7$). Este breve análisis muestra que en los elementos lantánidos se van llenando progresivamente las orbitales 4f, al pasar de un elemento al siguiente. Por este motivo, a esos elementos se los suele denominar “elementos de transición interna” o “elementos 4f” [2]. Más adelante analizaremos las consecuencias químicas y físicas derivadas de estas configuraciones electrónicas.

El comienzo de la historia

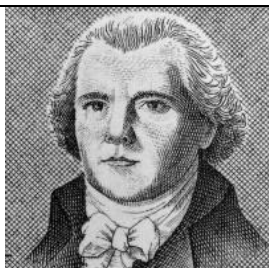
Durante la segunda mitad del siglo XVIII la Química fue adquiriendo creciente importancia y empezó a tener fuerte presencia en varias academias y numerosas universidades europeas. A fines de ese siglo se asistió al descubrimiento de numerosos nuevos elementos metálicos, incluyendo el níquel, manganeso, bario, molibdeno, wolframio, uranio y zirconio. También los componentes gaseosos del aire, así como el hidrógeno y el cloro fueron descubiertos en ese período. Junto a estos descubrimientos empezaron a establecerse estudios mineralógicos sistemáticos y empezó a desarrollarse fuertemente la química analítica cuantitativa. Y, durante ese mismo período, más concretamente en el año 1787, arranca la historia que aquí vamos a recordar.

Efectivamente, en el año mencionado el teniente de artillería Carl Axel Arrhenius (1757-1824), quien tenía un fuerte interés por la mineralogía y la química, encontró un extraño mineral negro en la villa de Ytterby, una pequeña localidad cercana al regimiento donde estaba prestando servicio y a unos 30 Km de Estocolmo [3,4]. El color negro y la alta densidad de la muestra hicieron sospechar a Arrhenius la posibilidad de haber encontrado un nuevo mineral. Y así, sin saber nada más sobre su composición lo llamó “piedra pesada de Ytterby”.

Primeros estudios del mineral fueron realizados en Estocolmo, apareciendo allí el nombre de ytterbita para el mismo, presumiéndose que podía contener wolframio o bario, dos elementos que habían sido descubiertos recientemente [4].

Los dos más importantes químicos suecos, Torbern O. Bergman (1735-1784) y Carl W. Scheele (1742-1786), habían fallecido poco tiempo antes y en ese momento parecía no haber en el país químicos analíticos capaces de encarar el estudio de este material aparentemente complejo. Recién en 1792, Arrhenius envió una muestra del mineral a Johan Gadolin (1760-1852), un químico finlandés, que había sido discípulo de Bergman, y había ido ganando fama como excelente analista. Los análisis de Gadolin demostraron que el mineral estaba conformado por óxidos de silicio, aluminio y hierro y, además, contenía una proporción importante de un óxido refractario de un elemento todavía desconocido. En realidad, la fórmula idealizada de la piedra pesada de Ytterby, luego llamada ytterbita y actualmente gadolinita es $\text{Be}_2\text{FeY}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ [5]. Dado que el Be todavía no había sido descubierto, y hoy sabemos que presenta un comportamiento analítico análogo al del aluminio, Gadolin no pudo detectarlo y lo consideró como si fuera aluminio.

Dos años después de haber recibido la muestra, Gadolin publicó los resultados de sus estudios en los *Proceedings* de la Academia de Ciencias de Suecia. Sus resultados fueron confirmados poco tiempo después por otros dos grandes químicos, L.N. Vauquelin (1763-1829) y M.H. Klaproth (1743-1817), quienes sugirieron el nombre definitivo de gadolinita para ese mineral [4]. Asimismo, y para el óxido del nuevo elemento comenzó a utilizarse la denominación de yttria, por su origen geográfico [6], el que finalmente derivó en el nombre actual del elemento, itrio (o en inglés, yttrium).



Johan Gadolin. Considerado como el padre de la Química finlandesa, nació en Abo el 5 de junio de 1760. Su padre, Jacob Gadolin, un reconocido físico y astrónomo, le inculcó desde joven el amor por la Naturaleza y por la comprensión de sus fenómenos. Luego de realizar estudios de Química en la Universidad de su ciudad natal, viajó a Upsala para trabajar con Torbe O. Bergman, quien supervisó su Tesis Doctoral. Adquirió una sólida formación, complementada por estadías en Dinamarca, Alemania, Holanda e Inglaterra. Entre 1797 y 1822 fue profesor de Química en Abo y como químico le cupo el honor de ser el descubridor del primer compuesto de una tierra rara, el óxido de itrio, Y_2O_3 . Asimismo, realizó diversas contribuciones novedosas en el campo de la Química Analítica y la Termoquímica y fue autor de un importante texto de Química, uno de los primeros publicados en un país nórdico.

En 1827 un gran incendio destruyó parte de la ciudad de Abo y los edificios universitarios, perdiéndose de esta forma la valiosa colección de minerales

que había acumulado allí Gadolin. A raíz de este suceso, la Universidad fue transferida a Helsinki. Johan Gadolin falleció en Wirmo el 15 de agosto de 1852, a la edad de 92 años [3].

Vayamos ahora a otra parte de la historia. En 1751 el barón Axel Frederik Cronstedt (1722-1765), otro distinguido mineralogista y químico sueco, quien se desempeñaba como Director de Minas, descubrió el níquel. Y ese mismo año halló en un depósito minero un novedoso mineral al que llamó “piedra pesada de Bastnäs”. Sin embargo, este mineral no fue investigado hasta 1803, cuando el joven Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) junto con Wilhelm Hisinger (1766-1852), un naturalista, químico y geólogo, dedicado también a la industria minera, descubrieron en el mismo la presencia de un óxido desconocido, intuyendo correctamente que estaban en presencia del óxido de un nuevo elemento metálico. Denominaron ceria al óxido, y cerio al nuevo elemento, ambos nombres derivados del recientemente descubierto planeta Ceres (1801). Casi simultáneamente, en Berlín, M.H. Klaproth analizando muestras del mismo mineral llegó a idéntica conclusión y llamó al nuevo elemento “*terra ochroita*” [3,4].



Jöns Jacob Berzelius. Considerado uno de los padres de la Química moderna, nació el 20 de agosto de 1779 en Östergötland, Suecia. Estudió Medicina en Upsala, graduándose en 1802. Junto a estos estudios, asistió también a las clases experimentales de Química en la misma Universidad, adquiriendo un excelente entrenamiento analítico. En 1807, y con solo 28 años, realizó el mencionado descubrimiento del cerio. Ese mismo año es nombrado profesor de Química en la Academia Karolinska y al año siguiente es incorporado a la Real Academia Sueca de Ciencias, en la que ocupó el cargo de Secretario por treinta años (1818-48).

Fue también el descubridor de los elementos selenio y torio y fue el primero en lograr el aislamiento de los elementos zirconio, titanio y silicio. Compiló una tabla muy completa de pesos atómicos y realizó contribuciones notables a la nomenclatura química, creando nuevos términos (p.ej. catálisis, polímero, alótropo, halógeno, proteína) e introduciendo la forma moderna de nombrar y escribir la fórmula de los compuestos químicos.

Realizó también otras contribuciones importantes a la química analítica así como a la química del fósforo y del azufre y a la de diversos compuestos orgánicos.

Formó una valiosa pléyade de discípulos que continuaron activa y brillantemente su labor. Entre otros, Johann Arfvedson (descubridor del litio), Nils G. Sefström (redescubridor del vanadio), Christian C. Gmelin, Eilhard Mitscherlich, Gustav Rose y Friederich Wöhler. Falleció en Estocolmo el 17 de agosto de 1848 [7].

El mineral investigado por todos esos científicos, que ahora se conoce con el nombre de cerita, es un silicato relativamente complejo y de composición variable que responde a la fórmula $(\text{Ca,Mg})_2(\text{Ln})_8(\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5] (donde Ln representa, cationes lantánidos trivalentes, y que en el caso del mineral inicialmente recogido por Cronsted era esencialmente cerio).

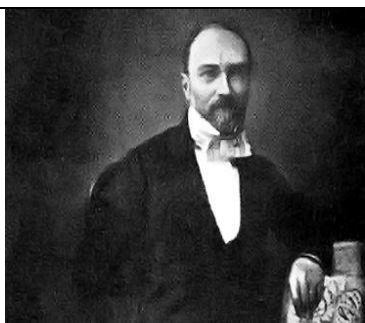
O sea, que a principios del siglo XIX se conocían los óxidos de dos elementos nuevos, el itrio y el cerio, presentes en minerales relativamente raros, pero de cuyo comportamiento químico y propiedades generales todavía no se sabía prácticamente nada. Luego, pasaron casi 40 años hasta que se descubriera que ninguno de los dos óxidos, era en realidad un óxido puro, sino que ambos contenían otros elementos. Y este es el verdadero origen de la fascinante historia que analizaremos.

Otro aspecto destacable en el inicio de estos trabajos es que los dos primeros minerales en ser investigados, la gadolinita y la cerita, son realmente muy raros, y contienen proporciones relativamente bajas de lantánidos. La situación fue mejorando con el correr del tiempo, con el descubrimiento de otros minerales, mucho más ricos en lantánidos y que son, incluso, lo que se utilizan en la actualidad para la obtención de estos elementos. Se trata especialmente, de la monazita, la bastnaesita y la xenotima [1]. El primero es un fosfato complejo de lantánidos de fórmula tipo LnPO_4 , que contiene esencialmente los lantánidos más livianos (La-Sm), así como Th(IV) y, generalmente, trazas de uranio. La bastnaesita, LnCO_3F , contiene también, especialmente, los lantánidos más livianos mientras que la xenotima, básicamente YPO_4 , es rica en los lantánidos más pesados, conteniendo solo trazas de los más livianos, así como torio, uranio y zirconio.

Los trabajos pioneros de Mosander y la primera simplificación de yttria y ceria

Ya en sus trabajos iniciales con ceria, el joven Berzelius había detectado que el óxido del nuevo elemento, se presentaba en dos estados de oxidación, como Ce_2O_3 o como CeO_2 . Poco tiempo después, Berzelius sugirió a su discípulo Carl Gustav Mosander que hiciera la prueba de obtener algún sulfuro del nuevo elemento, calentando estos óxidos en una atmósfera de sulfuro de carbono. Y, efectivamente, tanto por esta reacción, así como haciendo reaccionar los óxidos con polisulfuro de potasio, Mosander logró obtener Ce_2S_3 . Y también encontró que haciendo reaccionar este sulfuro con cloro, se obtenía el cloruro

anhidro, CeCl_3 [8]. Tratando este cloruro reiteradamente con vapores de potasio, logró obtener, por primera vez, una muestra impura de cerio metálico [8,9].



Carl Gustav Mosander. Otro de los brillantes discípulos de Berzelius, nació en Kalmar, Suecia, el 10 de setiembre de 1797. Estudió Farmacia y Medicina en Estocolmo y Berzelius fue su profesor de Química en esta última carrera, y con cuya familia convivió luego por varios años. Asimismo, llegó a ser íntimo amigo de Friedrich Wöhler (1800-1882) quien frecuentemente visitaba a Berzelius en Estocolmo.

En 1828 fue nombrado curador de la colección de mineralogía de la Academia de Ciencias y fue profesor de Química y Mineralogía en el Instituto Karolinska hasta que en 1832 reemplazó a Berzelius como Profesor de Química y Farmacología, en ese mismo Instituto.

A partir de 1845 fue designado Inspector del Instituto Farmacéutico, lo que lo obligó a realizar continuados viajes de inspección por todas las farmacias suecas. También continuó trabajando activamente en la colección de minerales para la Academia de Ciencias y, asimismo, para el Museo de Historia Natural de Estocolmo. Falleció en su residencia de verano, en la isla de Lovön, el 15 de octubre d 1858 [3,8].

Durante todos estos estudios, a partir de 1825-26, Mosander había sospechado que al trabajar con cerio, no lo estaba haciendo realmente con un elemento puro y transmitió esta inquietud suya reiteradamente a Berzelius. Pero recién casi doce años después, en 1838, y basándose en la idea de que si asociado al cerio hubiera realmente un segundo elemento, su óxido tendría que ser más básico que el CeO_2 . Calentando muestras de nitrato de cerio y tratando la sal parcialmente descompuesta con una solución muy diluida de ácido nítrico, detectó en el extracto la presencia de un nuevo elemento, mientras que el cerio quedaba en el residuo no extraído. El óxido que pudo obtener de estos extractos no podía ser ni oxidado ni reducido (a diferencia de lo que ocurre con el cerio) y no era idéntico al óxido de ningún otro metal conocido. Llamó al nuevo elemento *lanthana*, que significa escondido, reteniendo el nombre de *ceria* para el óxido que permanecía insoluble en ácido nítrico diluido [3,8].

Mosander continuó trabajando con estos dos óxidos y le intrigó el hecho de que el óxido de lantano a veces aparecía con una coloración rojiza y la intensidad de esa coloración cambiaba de experimento a experimento. Y, por otra parte, el óxido de cerio residual que quedaba luego de la separación del lantano a veces también presentaba esa misma coloración rojiza. Esto le hizo pensar que podría haber un tercer elemento en juego [8]. Y, efectivamente, a principios de 1840 pudo separar el sulfato de lantano en dos fracciones. Cuando calentaba una solución de esta sal que, curiosamente, es más soluble a bajas que a altas temperaturas, pasando de 9 a 40 °C, lograba la precipitación de cristalitos de un tenue color amatista. Cuando estos cristalitos se trataban de la misma manera y después de reiterar la operación de 10 a 15 veces, finalmente se obtenían cristalitos incoloros. La solución de estos cristalitos, tratados con álcali y con posterior calentamiento del producto precipitado daba un óxido blanco, es decir el óxido de lantano “verdadero”. Las soluciones residuales de color amatista, aparentemente, contenían el sulfato del óxido desconocido. A este nuevo elemento, Mosander lo llamó *didimio* (de la palabra griega para gemelos, ya que fue descubierto como gemelo, naciendo conjuntamente con el lantano) [8].

A la luz de estos descubrimientos Mosander comenzó a sospechar que también la yttria podría ser un óxido complejo, formado por la mezcla de óxidos de varios elementos. Y, efectivamente, ya en 1843 pudo demostrar que el óxido de itrio estaba compuesto por tres óxidos. La precipitación fraccionada de sales básicas con amoníaco a partir de una solución nítrica del mineral generaba precipitados que por fuerte calentamiento generaba tres nuevos óxidos. Poco tiempo después descubrió que los tres elementos podían ser separados también por precipitación fraccionada con ácido oxálico. Para el óxido más básico, que era blanco y generaba sales incoloras, Mosander mantuvo el viejo nombre de yttria; el siguiente en basicidad, de coloración rosada, fue llamado terbio y el menos básico, de color amarillento, erbio [3,8]. También estos dos nombres, se derivan de la localidad de Ytterby, donde se recogió por primera vez el mineral [6].

En poco tiempo, estos hallazgos de Mosander fueron confirmados por otros investigadores, entre ellos, Delafontaine, Marignac, Cleve y Boisbaudran. Sin embargo, por razones que nunca estuvieron del todo claras, hubo una confusión en la denominación de los dos nuevos elementos, intercambiándose los nombres de erbia y terbia de manera tal que el primer nombre empezó a aplicarse al óxido de color rosado [3].

Los años siguientes a los descubrimientos de Mosander

1. Simplificación de yttria

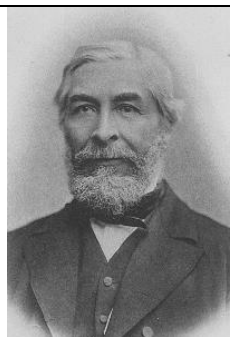
Hemos visto, en el apartado anterior, que los trabajos de Mosander lograron expandir la familia de las tierras raras conocidas de dos (Y y Ce) a seis (Ce, La, Di, Tb, Er, Y). En los treinta años siguientes, y luego de la muerte de Berzelius, las búsquedas de nuevos elementos pertenecientes a esta familia se estancaron notablemente. El crecimiento acelerado de la Química Orgánica

empezó a eclipsar la popularidad de la Inorgánica. Por otra parte, se hizo también evidente que los elementos aislables utilizando técnicas clásicas de precipitación y/o cristalización fraccionada ya habían sido identificados, y que para seguir avanzando seguramente haría falta recurrir a otros métodos o procedimientos.

Por lo tanto, no fue para nada accidental que la siguiente fase de descubrimientos, surgiera luego de la introducción del análisis espectral por Robert Bunsen (1811-1899) y Gustav Kirchhoff (1824-1887) hacia 1860 y la publicación de la Tabla Periódica de Mendelejeff (1834-1907) en 1869. La espectroscopia se constituyó en una herramienta clave para buscar e identificar nuevos elementos mientras que el Sistema Periódico, aunque todavía imperfecto en sus comienzos, podía dar al menos una orientación acerca del número de elementos adicionales que todavía podían esperarse [10].

Uno de los primeros en aprovechar las posibilidades que podía dar en este campo de investigación la espectroscopia, fue el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac, quien desde muy joven se dedicó a trabajar con las tierras raras y, en 1878, descubrió que el erbio, aislado por Mosander, contenía otro elemento, al que llamó yterbia (otra vez en relación a la villa de Ytterby [6]).

Al año siguiente, el químico sueco Lars F. Nilson (1840-1899) logró identificar espectroscópicamente la presencia de un nuevo elemento asociado al yterbio, al que llamó escandio (en obvia alusión a Escandinavia [6]), confirmando que se trataba del elemento de $Z = 21$, predicho como eka-boro por Mendelejeff. Durante sus estudios del nuevo elemento, llegó a obtener hasta 2 g de Sc_2O_3 de muy alta pureza. Finalmente, es interesante de consignar que el metal puro recién pudo ser obtenido en 1937, por métodos electrolíticos [6,11].



Jean Charles Galissard de Marignac. Nació en Ginebra el 24 de abril de 1817. Realizó sus estudios en el Politécnico de Paris y luego otros dos años en el Ecole des Mines. En 1840, se trasladó a Giessen para trabajar con Liebig quien ejerció una fuerte influencia en su formación, a pesar de lo cual siguió inclinándose más por la Química Inorgánica que por la Orgánica. Después de su retorno a Suiza, se incorporó como Profesor de Química a la

Academia de Ciencias de Ginebra, donde más adelante dio también clases de Mineralogía. Uno de sus trabajos más importante fue la determinación muy precisa de los pesos atómicos de numerosos elementos. Asimismo se dedicó al estudio de numerosos fluoruros y fue el primero en obtener el ácido silico-túngstico y en lograr la separación de niobio y tantalio por cristalización fraccionada.

Dos años después del descubrimiento del yterbio, descubrió también el gadolinio.

Falleció en Ginebra, luego de una larga y penosa enfermedad, el 15 de abril de 1894 [3].

Durante el mismo período de tiempo en que Marignac y Nilson desarrollaron sus trabajos, diversos científicos cuestionaron la real existencia del terbio, aunque la existencia del mismo fue finalmente reconfirmada por Marignac, e independientemente, por el químico estadounidense Lawrence Smith (1818-1883) quien lo aisló del raro mineral samarskita, $(\text{Ln}, \text{U}, \text{Ca})(\text{Nb}, \text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{O}, \text{OH})_6$ [10], del cual posteriormente se aislaron otros elementos lantánidos. También otro químico suizo, Marc Delafontaine (1837-1911), quien trabajó activamente en la química de las tierras raras, reconfirmó claramente su existencia, así como también la del yterbio [10].

Por su parte, otro químico sueco, Per Theodor Cleve, sospechó que también el erbio, una vez que se había eliminado el yterbio, podría constituir un sistema más complejo. Y, efectivamente, trabajando con el mismo logró finalmente su simplificación, descubriendo los elementos holmio y tulio y logrando obtener definitivamente también muestras puras del erbio. Los nombres dados a los nuevos elementos provienen del nombre latino de Estocolmo (Holmia) y de una antigua denominación de Escandinavia (Tulia) [6].



Per Theodor Cleve. Nació en Estocolmo el 10 de febrero de 1840. Obtuvo un Bachillerato en Ciencias de la Universidad de Uppsala en 1863, luego trabajó un tiempo con Wurtz en París y finalmente obtuvo su Doctorado en Uppsala en 1868. No sólo se interesó en la Química, sino también en biología, mineralogía e hidrografía. Ocupó diversos cargos en esa Universidad y fue también Presidente del Comité Nobel en Química.

Aparte del descubrimiento de los dos elementos lantánidos ya mencionados,

también predijo que el didimio probablemente tampoco era un único elemento puro y además preparó y estudio numerosas sales de itrio, erbio y escandio, trabajando también con lantano y thorio. Por otra parte, describió también la síntesis de algunos novedosos compuestos orgánicos.

También se enfocó fuertemente en la biología, dedicándose fundamentalmente al estudio de algas, diatomeas y plankton. Participó en la expedición sueca a las Islas Spitsbergen en 1898, durante la cual descubrió y describió varias nuevas especies marinas.

Tuvo numerosos discípulos muy brillantes, entre ellos Svante Arrhenius (1859-1927), ganador del Premio Nobel de Química en 1903.

Falleció en Uppsala al poco tiempo de retirarse de la actividad docente, con la idea de dedicarse plenamente a sus estudios biológicos, el 18 de junio de 1905 [3].

El descubrimiento de que el holmio aislado por Cleve tampoco era un elemento único, se debe a Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, miembro de una vieja dinastía nobiliaria de considerable fortuna y dedicada a la vitivinicultura en la región francesa de Cognac. Boisbaudran solamente había tomado algunos cursos en la Escuela Politécnica, pero adquirió a través de la lectura y por propia iniciativa una sólida formación química y durante 1886 logró efectuar la separación del holmio en dos componentes a los que llamó holmia y dysprosia. Este trabajo fue sumamente laborioso y tedioso ya que requirió 32 precipitaciones con soluciones amoniacales y 26 con oxalato, seguidas de estudios espectroscópicos de las fracciones aisladas en cada etapa [10].

2. Simplificación de ceria

Diversos investigadores, entre ellos Marignac y Cleve habían predicho que el didimio aislado por Mosander no era una sustancia pura. Posteriormente, algunos trabajos espectroscópicos de Delafontaine y Boisbaudran demostraron que el espectro del didimio variaba según el origen del material investigado [3,10]. Finalmente, en 1879 Boisbaudran encontró que por agregado de soluciones de NH_4OH a una solución de didimio puro, se detectaba claramente la precipitación de dos fracciones, concluyendo que una de ellas debía pertenecer a un nuevo elemento al que llamó *samaria*, por su relación con el mineral de cual había sido obtenido (samarskita).

En 1880 Marignac volvió a investigar mas detalladamente muestras de samarskita. Utilizando precipitaciones fraccionadas con sulfato de potasio, seguido de separaciones con oxalato, logró potencialmente la identificación de dos nuevos elementos. Uno de ellos volvió a ser caracterizado espectroscópicamente como samario y el otro resultó verdaderamente ser otro elemento nuevo al que posteriormente se llamó gadolinio. El mismo elemento había sido también detectado, independientemente, por Delafontaine y Boisbaudran [3,10].

Los trabajos de simplificación de este sistema finalizaron cuando en 1901 Eugene Demarçay (1852-1904) logró la identificación definitiva de un nuevo elemento, presente en las muestras de samario, y al que llamó europio [3,10]. Para ello realizó una serie de experiencias de cristalización fraccionada, utilizando el nitrato doble de magnesio y samario [3].

Demarçay fue uno de los más expertos espectroscopistas franceses, cuya fama se extendió por todo el continente europeo y que ya había colaborado en forma eficiente y valiosa con los esposos Curie durante sus estudios con el radio y el polonio [12].



Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. Como ya fue dicho, miembro de una antigua familia nobiliaria, nació en Cognac el 18 de abril de 1838 y fue, básicamente, un químico por afición, pero sumamente talentoso e inspirado. Aparte de haber descubierto dos elementos lantánidos (Sm y Dy), la historia de la Química lo recuerda también por haber sido el descubridor del galio (1875), el cual no sólo llegó a manejar en forma de GaCl_3 , sino también en forma de elemento puro, obtenido electrolíticamente.

Asimismo realizó interesantes estudios sobre el comportamiento de cristales en soluciones acuosas y adquirió una sólida experiencia espectroscópica, la que usó muy criteriosamente para su descubrimiento de nuevos elementos. Su obra “Spectres Lumineux”, publicada en 1874, es un valioso reflejo de esta actividad.

Por sus trabajos recibió la Cruz de la Legión de Honor y fue incorporado como miembro correspondiente a la Royal Society en 1888.

Falleció en París el 28 de mayo de 1912 [13].

3. La separación de praseodimio y neodimio

Después de que se demostrara que el didimio de Mosander en realidad no era un elemento puro y su simplificación creciente llevara a la identificación de los nuevos elementos gadolinio, samario y europio, todavía quedaba una fracción (que podríamos llamar el “didimio original”) que tampoco era un elemento único, cuestión que había sido claramente enfatizada por Marignac, Boisbaudran y Cleve. A ellos se agregó en 1882 el profesor checo Bohuslav Brauner (1855-1935) quien había sido discípulo de Bunsen en

Heidelberg y de Roscoe, en Manchester, y fue profesor de Química en la Universidad de Praga a partir de 1890. Estudiando espectroscopicamente una muestra de didimio encontró dos grupos de bandas de absorción, una en la región del azul y otra en la del amarillo, sugiriendo que este comportamiento implicaba la presencia dos elementos diferentes en la solución investigada [3].

Poco tiempo después el químico austríaco Auer von Welsbach pudo desarrollar un método simple para obtener muestras muy puras de didimio, separándolas totalmente del lantano que habitualmente lo contaminaba. A partir de esas muestras y por cristalización fraccionada del nitrato doble de amonio y didimio, y en un trabajo extremadamente tedioso ya que implicaba centenares de recrystalizaciones logró la separación de los componentes, cuyo análisis espectroscópico confirmó claramente que se estaba en presencia de dos elementos diferentes y nuevos. Los cristales de uno de los elementos, al que llamo praseodidymium (del griego gemelo verde), eran de color verde. Los del otro elemento al que llamó neodidymium (nuevo gemelo) eran de color violeta. Estos nombres fueron posteriormente reducidos a los actuales, praseodimio y neodimio [10].

Volvamos ahora nuevamente a la Fig. 1 y veremos que hasta donde ha llegado la historia que estamos narrando, hemos descripto la obtención de todos los elementos del grupo de los lantánidos, excepto los que corresponden a los números atómicos 61, 70 y 71.

Como un resumen de todo lo narrado, en la Fig. 2 se presenta en forma esquemática, la secuencia de los descubrimientos que hemos ido analizando hasta aquí, mostrando los dos caminos históricos originalmente desarrollados y todas sus ramificaciones.

Por un lado, el descubrimiento de la ytterbita (ahora llamada gadolinita) cuya simplificación permitió el aislamiento de los lantánidos más pesados (Tb-Tm y el Yb impuro), incluyendo también el itrio y el escandio. De esta serie sólo nos falta analizar el desdoblamiento del yterbio en lutecio e “ytterbio puro”.

Por el otro lado, y a partir del descubrimiento de la cerita, los pasos de simplificación llevaron al descubrimiento de los lantánidos más livianos (La-Gd), incluyendo la separación final, relativamente trabajosa y compleja, de praseodimio y neodimio a partir del didimio. De esta serie hemos descripto el descubrimiento de todos los elementos que existen en la naturaleza y sólo nos resta hablar del elemento de $Z = 61$ que es un elemento radiactivo que no existe naturalmente, pero que por sus propiedades químicas también pertenece a este grupo.

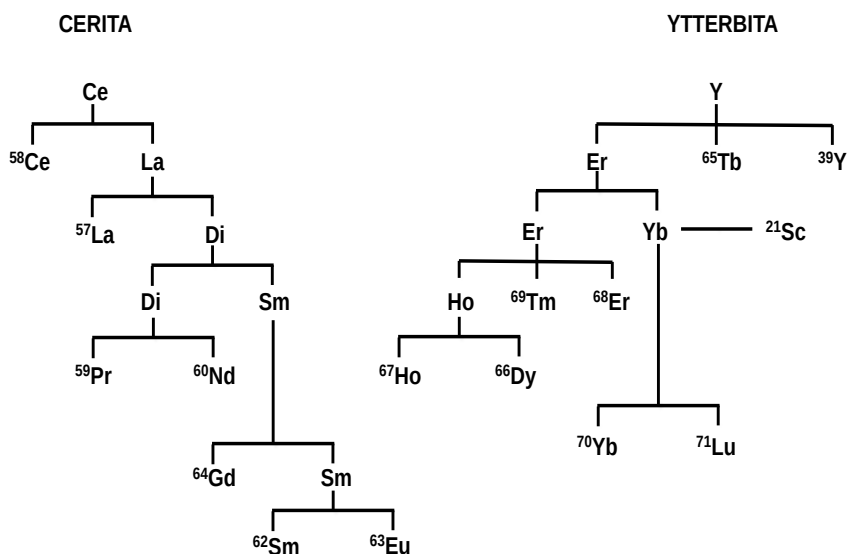


Fig. 2. Esquema que muestra los pasos de simplificación de la cerita y la ytterbita.

Descubrimiento del yterbio y del lutecio

La historia del descubrimiento de estos dos elementos, es una de las más interesantes y atractivas en la larga historia del descubrimiento de estos elementos y encierra una serie de interesantes disputas y controversias que duraron más de 15 años e involucró, especialmente, los nombres de Georges Urbain y Auer von Welsbach. Ambos eran especialistas en la química de las tierras raras y eran ampliamente reconocidos por sus contribuciones en esta área como lo demuestra, inclusive, el hecho de que ambos fueran propuestos varias veces para el Premio Nobel de Química [14].



Carl Auer von Welsbach. Nació en Viena el 1 de setiembre de 1858. Después de completar sus estudios de química, matemática y física, en la Universidad de Viena, en 1880 se trasladó a Heidelberg para trabajar con Bunsen, recibiendo allí su doctorado en 1882 y regresando luego a Viena. Ya a partir de ese momento comenzó a trabajar con las tierras raras, actividad a

la que se dedicó por el resto de su vida.

En 1885 logró la ya comentada separación de Pr y Nd a partir del didimio. Simultáneamente, trabajó en el desarrollo de mantos incandescentes de gas (llamados luego *luz de Auer* o *mantos de Welsbach*), el primero de los cuáles patentó ese mismo año. Estos mantos se preparaban impregnando tejidos con una mezcla de nitratos, incluyendo los de cerio y torio y significaron un notable avance en la historia de la iluminación. Su uso se expandió rápidamente por Europa y los EEUU de NA y estos mantos fueron perfeccionados y mejorados por Auer en años subsiguientes. A raíz de este importante descubrimiento tecnológico, el Kaiser Francisco José I le concedió en 1901 la nobleza hereditaria y el título de Freiherr von Welsbach. Auer se dedicó a la producción comercial de estos mantos y para ello se comenzó a utilizar arenas monazíticas procedentes de Brasil. Asimismo, y al comenzar el uso de lamparillas eléctricas, empezó a estudiar la fabricación de nuevos filamentos adecuados para las mismas, proponiendo la utilización del osmio. También desarrolló y patentó aleaciones pirofóricas conteniendo cerio. En sus últimos años de vida también se dedicó al estudio de materiales radiactivos y a la separación y purificación del radio.

Falleció en Mölbing, Austria, el 4 de agosto de 1929 [3,15].

Cuando en 1878 Marignac logró el aislamiento de yterbia, concluyó que se estaba en presencia de un nuevo elemento al que llamó yterbio. El descubrimiento fue confirmado poco tiempo después por Nilson quien, como vimos, logró aislar al escandio que aparecía asociado al mismo. Entre los químicos que pensaban que el yterbio fuera posiblemente una mezcla de elementos, se encontraban Georges Urbain en Francia y Auer von Welsbach, en Austria [3,14].

Auer von Welsbach comenzó su trabajo con 500 g de yttria, separada de arenas monazíticas y utilizó para la simplificación del yterbio la cristalización fraccionada con oxalatos dobles. En 1905, logró las primeras evidencias espectroscópicas de la presencia de dos elementos diferentes. Y al año siguiente obtuvo resultados aún más precisos pero recién en 1907 presentó un reporte completo ante la Academia de Ciencias de Viena, admitiendo que si bien no había logrado todavía una separación completa de los dos elementos, se podía descartar totalmente la presencia de un tercer elemento. Inicialmente llamó a los elementos como YbI e YbII pero posteriormente propuso el nombre de *aldebaranium* para el más liviano y *cassiopeium* para el otro.

Casi simultáneamente, en Francia, Urbain realizó el mismo tipo de experiencias, utilizando la xenotima como mineral de partida y recurriendo a la cristalización fraccionada de nitratos dobles. Después de 800 pasos de recristalización, hacia fines de 1907 anunció a la Academia de Ciencias de Paris que había logrado efectuar la separación de los dos elementos. Al componente principal lo llamó neo-yterbio (ya que correspondía al elemento descubierto por

Marignac, pero ahora en forma pura) y al otro, lo denominó lutecio, usando el viejo nombre latino de Paris (*Lutetia Parisorum*).

Pronto quedó claro que el neo-yterbio y el lutecio eran análogos al aldebaranio y al casiopeo de Auer von Welsbach. Y este hecho desató una rápida y a veces áspera controversia entre ambos científicos, los que además se acusaron mutuamente de plagio [14]. La discusión tuvo un cierto final en 1909, cuando el Comité Internacional de Pesos Atómicos (del cual Urbain era miembro en ese momento) concedió la prioridad al investigador francés y aceptó para los nuevos elementos los nombres de yterbio y lutecium (el nombre de lutecium se cambió más adelante por lutetium, su actual nombre en inglés). De todas formas, los químicos alemanes y gran parte de la bibliografía en ese idioma siguieron usando para este elemento el nombre de cassiopeium (y el símbolo Cp) hasta alrededor de los años de 1950 [6].

Finalmente, es muy interesante de mencionar que casi simultáneamente a los trabajos de Urbain y Auer von Welsbach, el químico inglés Charles James (1880-1928), discípulo de Ramsay, radicado en los EEUU de NA y que fue profesor en la Universidad de New Hampshire había logrado aislar y purificar una cantidad importante de lutecio. Incluso, si hubiera publicado inmediatamente sus resultados probablemente le hubiera correspondido la prioridad de este descubrimiento [3].



Georges Urbain. Uno de los mayores expertos franceses en química de los lantánidos nació en París el 12 de abril de 1872 y falleció en la misma ciudad el 5 de noviembre de 1938. Recibió su Doctorado en la Universidad de París en 1899, convirtiéndose poco después en profesor de la misma. Posteriormente pasó a ser Profesor en la Sorbona y Director del Instituto Francés de Físico-Química Biológica.

Además de sus trabajos en relación al aislamiento y purificación de tierras raras fue también uno de los primeros en realizar estudios magnéticos de las mismas. Asimismo, realizó contribuciones importantes en el campo de la espectroscopia y la catodo-luminiscencia así como en la determinación de pesos atómicos. Por otra parte, fue también uno de los iniciadores en la búsqueda del elemento de $Z = 72$ (hafnio) [3,14,16].

En realidad, se sabe que James trabajó intensa y continuadamente con las tierras raras publicando más de 60 artículos, esencialmente en el *Journal of the American Chemical Society*. Logró separar y purificar una gran cantidad de lantánidos, frecuentemente a nivel de los kilogramos y describió varios nuevos compuestos de neodimio, samario y europio y también redeterminó los pesos atómicos de varios de estos elementos [17].

El elemento de $Z = 61$

Ya en 1902 el antes mencionado químico checo Bohuslav Brauner sugirió que entre los elementos neodimio y samario podría haber otro elemento, todavía no identificado. Esta suposición fue confirmada en 1914 por Henry Moseley (1887-1915), quien habiendo determinado los números atómicos de todos los elementos entonces conocidos, encontró que no había ningún elemento de $Z = 61$. Esto impulsó la búsqueda del elemento faltante en la naturaleza. En esa búsqueda, varios grupos de investigadores se dedicaron a realizar trabajos de purificación de los lantánidos. Entre estos, un grupo italiano quien creyó haber encontrado el elemento faltante y lo denominó *florencio* y poco después ocurrió lo mismo con un grupo estadounidense, quien denominó al nuevo elemento *illinio* [18].

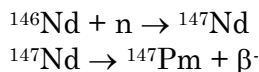
Sin embargo todos estos primeros hallazgos fueron rápidamente refutados por otros autores y un soporte adicional a estas conclusiones negativas surgió a partir de la formulación de la regla de Mattauch en 1934 [19], la que sugería que la existencia de un isótopo estable del elemento 61 era altamente improbable [18,19].

Durante la Segunda Guerra Mundial, y en el marco del Proyecto Manhattan uno de los aspectos que se investigaron fueron los productos de fisión del uranio. Entre ellos aparecían unos 30 isótopos del grupo de las tierras raras, entre ellos varios isótopos del Y, La, Ce, Pr, Sm, Eu así como, aparentemente, del hasta ahora desconocido elemento 61. Un intenso trabajo de separación cromatográfica, utilizando resinas de intercambio iónico, permitió finalmente identificar dos isótopos del nuevo elemento, de masas 149 ($t_{1/2} = 47$ hs.) y 147 ($t_{1/2} = 3,7$ años) [18,20]. Si bien el descubrimiento fue realizado durante el año 1944, por J.A. Marinsky (1918-2005), L.E. Glendenin (1918-2008) y C.D. Coryell (1912-1971), los autores recién pudieron darlo a conocer tres años después, una vez que los documentos que contenían esa información, y que habían sido reservados por razones de seguridad, fueron desclasificados [18].

El nombre de promecio para el nuevo elemento fue sugerido por la esposa de Coryell, en referencia a Prometeo el titán de la mitología griega quien robó el fuego a los Dioses para entregarlo a los hombres y no sólo simboliza la dramática forma en que pudo ser obtenido, como resultado del control de la energía durante el proceso de fisión nuclear, pero también pretendió llamar la

atención sobre los riesgos generados por las guerras [18]. El nombre fue oficialmente aceptado por la IUPAC en 1949, dando el símbolo Pm al elemento.

Actualmente, el Pm se sigue obteniendo por fisión nuclear del uranio aunque también se lo puede obtener por reacción del ^{146}Nd con neutrones, según [2]:



Actualmente se conocen una veintena de isótopos del elemento, siendo el de vida más larga el ^{145}Pm ($t_{1/2} = 17,7$ años), que es un emisor β^{+} [21].

APÉNDICE

Algunos aspectos básicos de la química de los lantánidos

Como ya se mencionara, al pasar de un elemento a otro dentro este grupo, se van llenando gradualmente las orbitales atómicas 4f. Dado que esta variación electrónica ocurre en niveles energéticos internos, se puede esperar que todos los ellos sean químicamente muy similares.

Las pequeñas diferencias están originadas solamente en el fenómeno conocido como “contracción de los lantánidos”, efecto que si bien tiene una componente relativista relativamente importante [22], puede derivarse sencillamente del hecho de que por cada protón adicional entrando al núcleo, el correspondiente electrón entra en la capa 4f, relativamente difusa para apantallar efectivamente el aumento de carga del núcleo, por lo que la atracción nuclear por los electrones más externos crece continuamente con el aumento del número atómico de los lantánidos. Y esto produce una constante disminución del tamaño al pasar del La al Lu [1,2]. En cuanto al itrio, por su tamaño iónico, se ubica entre los lantánidos más pesados, aproximadamente entre el Ho y el Er.

Como ya se dijo también anteriormente, las fuentes principales para la obtención de los elementos son la monazita y la xenotima. La separación de los elementos actualmente se ha simplificado muchísimo, en relación a la forma histórica de separación que hemos analizado previamente, basada esencialmente en cristalizaciones fraccionadas. Actualmente se emplean técnicas de intercambio iónico por medio de resinas y utilizando diversos agentes complejantes como eluyentes (p. ej. soluciones bufferadas de ácido cítrico o soluciones de EDTA). En algunos casos se logran también separaciones o, eventualmente, purificaciones muy eficientes utilizando la extracción con solventes.

Para la obtención de los metales se emplean diversos procedimientos metalúrgicos bien conocidos y aplicables también a otros elementos, como por ejemplo:

- a) electrólisis de los cloruros fundidos.

- b) electrólisis de CeO_2 en CeF_3 fundido.
- c) reducción de los cloruros anhidros con Na.
- d) reducción de los fluoruros anhidros con Mg.

Los metales puros tienen brillo plateado, son relativamente blandos y muy maleables. Sus densidades aumentan aproximadamente con los pesos atómicos. Se inflaman al aire por calentamiento y reaccionan fácilmente con los halógenos, aún a temperaturas moderadas. En medio ácido se disuelven rápidamente con desprendimiento de H_2 . Varias de estas soluciones presentan colores muy característicos, los que se muestran en la Tabla I.

Tabla I
Colores típicos de soluciones de Ln(III) e Y(III)

Especie	Coloración	Especie	Coloración
La(III)	incoloro	Tb(III)	rosado pálido
Ce(III)	incoloro	Dy(III)	amarillo
Pr(III)	verde	Ho(III)	amarillo
Nd(III)	violeta	Er(III)	rosado
Pm(III)	rosado	Tm(III)	verde
Sm(III)	amarillo	Yb(III)	incoloro
Eu(III)	rosado pálido	Lu(III)	incoloro
Gd(III)	incoloro	Y(III)	incoloro

El estado de oxidación +3 es el estado típico y característico de todos ellos y el ácido oxálico es considerado como el reactivo del grupo ya que genera precipitados muy insolubles de los diferentes oxalatos, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. También son insolubles, los carbonatos, hidróxidos, fluoruros y fosfatos.

Los espectros electrónicos de absorción, en general son bastante ricos en bandas y, a diferencia de los más conocidos espectros de elementos 3d, presentan bandas muy afinadas.

Todos los cationes Ln(III), a excepción de La(III) ($4f^0$) y Lu(III) ($4f^{14}$) son paramagnéticos, con contribución orbital y de espín y constantes de acoplamiento Russell-Saunders relativamente elevadas.

En el caso del europio (configuración electrónica $4f^7 6s^2$) resulta relativamente fácil de estabilizar también el estado de oxidación Eu(II), simplemente reduciendo soluciones de Eu(III) con el reductor de Jones. También pueden obtenerse sin demasiadas dificultades las especies Sm (II), Yb(II) y Tm(II), p. ej. tratando los trihaluros con hidrógeno (p. ej. $2 \text{SmCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{SmCl}_2 + 2 \text{HCl}$) o con el metal puro (p. ej. $2 \text{TmI}_3 + \text{Tm} \rightarrow 3 \text{TmI}_2$) [2].

Para el cerio (configuración electrónica $4f^15d^16s^2$) también es relativamente sencillo obtener el estado de oxidación Ce(IV); por ejemplo, calentando cualquier sal simple de Ce(III) al aire, se obtiene rápidamente el óxido CeO_2 .

Los cationes Ln(III) se comportan como ácidos relativamente duros, formando complejos de coordinación sumamente estables con donores fuertemente electronegativos, muchas veces de ligandos polidentados. Debido a su tamaño, estos cationes pueden presentar muchas veces números de coordinación muy elevados (entre 8 y 12), totalmente inusuales en la química de coordinación de los elementos de transición.

Finalmente, el escandio, por su estructura electrónica, $3d^14s^2$ presenta propiedades bastante similares a las del lantano ($5d^16s^2$). Sin embargo, su radio iónico es apreciablemente menor al de los lantánidos, por lo que presenta un mayor poder polarizante que aquéllos y al mismo tiempo hace que su química tenga fuertes analogías con la del aluminio. El escandio habitualmente se encuentra asociado a los lantánidos en los minerales que los contienen, aunque la fuente más habitual para su obtención es la thortveitita, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. El metal se obtiene por electrólisis de una mezcla fundida de ScCl_3 , KCl y LiCl . El óxido, Sc_2O_3 , es menos básico que los óxidos Ln_2O_3 y es similar al Al_2O_3 . El ScF_3 es insoluble en agua pero se redissuelve en presencia de un exceso de HF o NH_4F , dando fluorocomplejos del tipo ScF_6^{3-} , y la analogía con el aluminio se muestra también por la existencia de una fase tipo criolita, Na_3ScF_6 . En la mayoría de sus complejos el número de coordinación del escandio es 6 y los índices de coordinación mayores son muy raros.

Referencias

- [1] Th. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.
- [2] R.B. Heslop & K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [3] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1751 (1932).
- [4] L. Niinistö, Discovery and Separation of Rare Earths. En: *Rare Earths* (R. Sáez Puche & P.A. Caro, Eds.), pp. 25-42, Editorial Complutense, Madrid, 1998.
- [5] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.G., Leipzig, 1978.
- [6] E.J. Baran, *Anales Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.* 67, 97 (2015).
- [7] P. Walden, *Naturwiss.* 34, 321 (1947).
- [8] L. Tansjö, Carl Gustav Mosander and his Research on Rare Earths. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 37-54, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam. 1996.
- [9] M.E. Weeks, *J. Chem. Educat.* 9, 1231 (1932).
- [10] F. Szabadvary & C. Evans, The 50 years following Mosander. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 55-66, Kluwer

- Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [11] W. Fischer, K. Brunger & H. Grieneisen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 231, 54 (1937).
- [12] E.J. Baran, *Los Premios Nobel en Química Inorgánica*, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2015.
- [13] J.H. Gardiner, *Nature* 90, 255 (1912).
- [14] H. Kragh, Elements No. 70, 71 and 72: Discoveries and controversies. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 67-89, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [15] E. Baumgartner, Carl Auer von Welsbach: A pioneer in the industrial application of rare earths. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 113-129, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [16] A.S. Russell, *J. Soc. Chem. Ind.* 59, 343 (1940).
- [17] *Separation of Rare Earth Elements by Charles James*. National Historic Chemical Landmarks Program, American Chemical Society, Washington DC, 1999.
- [18] J.A. Marinsky, The search for element 61. En: *Episodes from the History of the Rare Earths* (C.H. Evans, Ed.), pp. 91-107, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1996.
- [19] M. Haissinsky, *Nuclear Chemistry and its Applications*, Addison Wesley, Publ. Co., Reading, MA, 1964.
- [20] J.A. Marinsky, L.E. Glendenin & C.D. Coryell, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2781 (1947)
- [21] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Mnz, *Nuklidkarte*, 4ta. Ed., Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1974.
- [22] E.J. Baran, Efectos relativistas en la química de los elementos pesados. En: *Albert Einstein, a cien años de sus trabajos más importantes y a ochenta de su visita a la Argentina* (M.D. Weissmann & E.J. Baran, Eds.), pp. 157-179, Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales, Buenos Aires, 2006.

Trabajo presentado y aceptado en agosto de 2016.

ENSAYOS DE BECARIOS

Becas “*In Libris Carpe Rosam*”

Por donación de Marcelo G. y Paulo D. Barroso Mastronardi desde 1999 esta Academia ofrece las becas “*In Libris Carpe Rosam*” en Matemática y Ciencias Biológicas, respectivamente. Estas becas están destinadas a estudiantes de la Universidad de Buenos Aires, menores de 22 años de edad, y con dedicación exclusiva a las dos áreas mencionadas.

Los beneficiarios de estas becas deben informar a la Academia acerca del avance de sus estudios y al finalizar la misma deben presentar un breve ensayo que refleje sus ideas y opiniones acerca de un acontecimiento nacional o internacional ocurrido en el lapso de la beca, que implique el cercenamiento de derechos humanos, discriminación de cualquier tipo, o que ponga trabas al progreso del conocimiento.

Estos ensayos pueden leerse en la página web de la Academia (www.ancefn.org.ar), entrando en el apartado de Becas y luego en la sección Becas “*In Libris Carpe Rosam*”.

A continuación se detallan los ensayos que han sido presentados por los beneficiarios de las convocatorias 2011-2016, y que se encuentran disponibles en la página mencionada:

2011:

- Matías Saucedo: “*Reflexiones sobre el concepto de justicia*”
- Daniel Kohen: “*Los reclamos estudiantiles en Chile*”
- María Lovaglio Diez: “*Control del crecimiento poblacional*”

2013:

- Romina M. Zambrana Montaña: “*Consecuencias de una Educación frágil y desigual; 43 Razones para reflexionar*”
- Laura del C. Fernández: “*Desnutrición infantil*”; “*Trabajo infantil*”
- Joaquín M. Pellegrini: “*Conectando Ciencia con Derechos Humanos*”

2014:

- Felipe Marceca: “*Cuando se quiebran los eslabones*”

2015:

- Carla Umansky: “*Pobreza y marginalidad: La lucha por la construcción de una identidad*”
- Tamara S. Adjimann: “*La religión, el hombre y la Ciencia*”
- Mariano Chehebar: “*Sobre el problema de las drogas ilegales*”
“*Educación y desigualdad*”

2016:

- Bruno Staffa: *“¿Por qué es importante que el Estado invierta en ciencia básica?”*
 - Darío M. Aza: *“Reflexiones sobre el feminismo argentino-contemporáneo”*
- Tomás M. Chialina: *“Retrato de la desesperación siria: Europa y la crisis migratoria”*

ANALES DE LA ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

INSTRUCCIONES PARA AUTORES

A partir del volumen 67 (2015) Los ANALES se editarán solamente en versión electrónica.

Los trabajos podrán ser presentados en español o en inglés, utilizando el procesador Word (para PC), debiendo enviarse el manuscrito original por correo electrónico a la dirección: biblio@ancefn.org.ar

Los autores podrán incluir figuras, tablas y fotografías directamente en el lugar adecuado del texto o, si lo prefieren, presentar todo ese material al final del texto, luego de las referencias bibliográficas.

El trabajo se escribirá de un solo lado del papel, utilizando papel tamaño A4 y dejando márgenes de 3 cm en todos los bordes. Se utilizará letra tipo Arial y cuerpo 12, espaciado 1 y $\frac{1}{2}$ entre renglones, justificando a la derecha. Las páginas se enumerarán correlativamente (borde inferior derecho). Las palabras a ser impresas en *itálica* o negrita deberán estar en *itálica* o negrita.

La primera página deberá contener el título del trabajo, el nombre del o los autores (primer nombre y apellido completos) y el lugar de trabajo, indicando la dirección postal del mismo. Si hay más de un autor, el autor de contacto de la presentación deberá ser identificado con un asterisco sobre su apellido y su correo electrónico se insertará debajo de la dirección postal, entre paréntesis.

A continuación deberá estar el *resumen* (en español), seguido de 3 a 5 *Palabras clave*, y el *abstract* (en inglés), seguido de las correspondientes *Key words*. Los trabajos en inglés, llevarán el título en castellano iniciando el resumen, que en este caso irá seguido al abstract; los trabajos en castellano llevarán el título en inglés iniciando el abstract, seguido al resumen.

Como es usual, resulta conveniente subdividir el trabajo en secciones: Introducción, Parte Experimental (o Materiales y Métodos), Discusión de los Resultados. Luego, se podrán incluir Agradecimientos y, por último las Referencias bibliográficas.

El propósito del trabajo debe estar claramente expuesto en la introducción. Si bien se respetará el estilo de cada autor, dado que éste es personal, se deberá tener presente que en la escritura de artículos científicos la precisión es mucho más importante que la elegancia de la prosa.

TÍTULO

El título será escrito en mayúscula, negrita, cuerpo de letra 14, centrado en la hoja, y sin punto final. Deberá ser conciso, informativo e indicativo del contenido y/u objetivo del trabajo.

RESUMEN Y PALABRAS CLAVE

El *resumen* y el *abstract* no deberán exceder las 250 palabras cada uno y consistirán en un párrafo único. Deben ser una síntesis de los resultados, no debiéndose incluir detalles metodológicos -a menos que sean novedosos o necesarios para la comprensión del problema analizado- ni citas o referencias.

Las *palabras clave* y *key words* deberán dar información precisa acerca de los sistemas estudiados y de las metodologías empleadas o resultados obtenidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Se insertarán en el texto entre corchetes y se listarán al final del trabajo, en el mismo orden en que aparecen en el manuscrito y precedidas de la palabra *Referencias*.

Cada referencia deberá contener las iniciales de los nombres de los autores y su apellido. En el caso de publicaciones periódicas, a continuación se indicará el nombre de la revista (en *itálica*) - utilizando la forma convencional de abreviatura- volumen (en negrita), primera página y año de publicación (entre paréntesis), como por ejemplo: [25] F.C Lanning, B.W.X Ponnaya & C.F. Crumpton, *Plant Physiol.* 33, 339 (1958). Para libros, a continuación del nombre del autor o autores, se colocará el título de la obra (en *itálica*), edición, editorial y lugar y año de la edición, como por ejemplo: [12] T. Nogrady, *Medicinal Chemistry*, 2nd. Edit., Oxford University Press, Oxford, 1988. En el caso de capítulo de libro, se mencionará el título del trabajo, también el editor y las páginas inicial y final (eventualmente también el volumen), como por ejemplo: [6] K. Kustin & W.E. Robinson, Vanadium Transport in Animal Systems. En: *Metal Ions in Biological Systems* (A. Sigel & H. Sigel, Editores), Vol. 31, pp. 511-552, Marcel Dekker, New York, 1995.

TABLAS

Serán identificados en números romanos, deberán tener un título breve y ser referidas consecutivamente en el texto. No deben duplicar información contenida en el texto.

Ejemplo de encabezamiento de Tabla:

TABLA III. Asignación de los espectros vibracionales de los sulfatos y seleniatos investigados (posición de las bandas en cm^{-1}).

ILUSTRACIONES

Las ilustraciones (dibujos, diagramas, gráficos, mapas, fotografías) se consideran todas como figuras y se identificarán por números arábigos consecutivos en el texto (por ejemplo: Fig. 1; Fig. 2; etc.).

Las ilustraciones podrán presentarse en blanco/negro o en color, según resulte más conveniente al autor.

Al preparar las ilustraciones asegure de obtener la claridad y resolución adecuadas para que la información que ellas transmiten sea de real utilidad al lector. Todas ellas deberán tener, indefectiblemente, una preparación adecuada, evitándose la escritura manuscrita sobre las mismas. Los mapas y perfiles deberán llevar escala gráfica y en lo posible coordenadas geográficas. El mapa de ubicación será esquemático y de tamaño reducido.

Toda figura deberá tener su epígrafe, cuyos textos serán presentados en página aparte al final del trabajo, o si inserta las figuras directamente en el texto, colocados debajo de la figura.

Ejemplo de epígrafe de Figura:

Fig. 2. Isómeros geométricos del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{F}_2]^+$.

AUTORIDADES

Ejercicio 2016 – 2018

Presidente

Dr. ROBERTO J.J. WILLIAMS

Vicepresidente

Ing. LUIS A. DE VEDIA

Secretario General

Dr. ENRIQUE J. BARAN

Secretario de Actas

Dra. MARIANA D. WEISSMANN

Tesorero

Dra. MARTA ROSEN

Protesorero

Dr. VICTOR J. YOHAI

Suplentes

Dr. ROBERTO J. FERNÁNDEZ-PRINI

Dr. VICTOR A. RAMOS

ACADÉMICOS TITULARES

*Fecha de
nombramiento*

1. Ingeniero ARTURO J. BIGNOLI	19-06-1965
2. Doctor MARIO A. J. MARISCOTTI	25-04-1986
3. Doctor ALBERTO PIGNOTTI	27-05-1988
4. Doctor HUNER FANCHIOTTI	28-06-1991
5. Doctor NORBERTO A. FAVA	29-11-1991
6. Doctor Ingeniero RAÚL A. LOPARDO	24-11-1995
7. Doctora MARIANA D. WEISSMANN	31-05-1996
8. Doctor ENRIQUE J. BARAN	31-05-1996
9. Doctor EDUARDO H. CHARREAU	31-05-1996
10. Doctor Ingeniero EDUARDO N. DVORKIN	31-05-1996
11. Doctor ROBERTO L. O. CIGNOLI	24-04-1998
12. Doctor VÍCTOR J. YOHAI	29-10-1999
13. Doctor ROBERTO P. J. PERAZZO	25-04-2003
14. Doctor ARMANDO J. PARODI	25-07-2003
15. Doctora NORMA E. SBARBATI de NUDELMAN	25-06-2004
16. Doctor JORGE E. SOLOMIN	24-06-2005
17. Doctor GUSTAVO CORACH	29-07-2005
18. Doctor ALFREDO CALVELO	01-06-2007
19. Doctor CARLOS W. RAPELA	01-06-2007
20. Doctor RICARDO G. DURAN	31-08-2007
21. Doctor HÉCTOR VUCETICH	26-10-2007
22. Doctora MARTA ROSEN	25-04-2008
23. Doctor Roberto J. FERNÁNDEZ-PRINI	27-06-2008
24. Doctor FRANCISCO DE LA CRUZ *)	24-10-2008
25. Doctor ROBERTO J.J. WILLIAMS	27-03-2009
26. Ingeniero LUIS De VEDIA	29-05-2009
27. Doctora ZULMA N. BRANDONI de GASPARINI	29-06-2012
28. Doctor FERNANDO ZULOAGA	27-09-2013
29. Doctor Ingeniero RICARDO S. SÁNCHEZ-PEÑA	25-10-2013
30. Doctor MIGUEL A. LABORDE	25-10-2013
31. Doctor VÍCTOR A. RAMOS	29-11-2013
32. Doctor ALBERTO KORNBLIHTT	29-11-2013
33. Doctor IGOR F. MIRABEL	25-04-2014
34. Ingeniera TERESA PÉREZ	29-05-2015
35. Doctor GALO SOLER ILLIA	29-04-2016

*) Pasó a Académico Emérito el 1 de diciembre de 2016.

ACADÉMICOS HONORARIOS

Doctor **Daniel R. Bes** (La Lucila, Buenos Aires), Doctor **Mario Bunge** (Montreal, Canadá), Doctor **James W. Cronin** (Chicago, Illinois, Estados Unidos)*, Doctor **Richard Ernst** (Winterthur, Suiza), Doctor **Leon M. Lederman** (Batavia, Estados Unidos), Doctor **Yuan Tseh Lee** (Taipei, Taiwan), Doctor **Pierre Louis Lions** (París, Francia), Doctor **Chintamani N.R. Rao** (Bangalore, India).

*) Falleció el 25 de agosto de 2016.

ACADÉMICOS EMÉRITOS

Doctor **Alejandro J. Arvía** (La Plata, Buenos Aires), Doctor **Rodolfo R. Brenner** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Doctor **Francisco de la Cruz** (San Carlos de Bariloche), Ingeniero **Horacio C. Reggini** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis F. Rocha** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES EN EL EXTERIOR

Doctor **Miguel Angel Alario y Franco** (Madrid, España) Doctor **Petar Alaupovic** (Oklahoma City, Oklahoma, Estados Unidos), Doctor **Jorge E. Allende** (Santiago, Chile), Doctor **Daniel Amati** (Trieste, Italia), Doctor **Eduardo J. Ansaldo** (Saskatoon, Saskatchewan, Canadá), Doctor **Francisco E. Baralle** (Trieste, Italia), Doctor **Allen J. Bard** (Austin, Texas, Estados Unidos), Doctor **Klaus-Jürgen Bathe** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **José Bernabéu Alberola** (Burjassot, Valencia, España), Ingeniero **Vitelmo V. Bertero** (Berkeley, California, Estados Unidos), Doctor **David I. Blockley** (Bristol, Inglaterra), Profesor **Vinicio Boffi** (Roma, Italia), Doctor **Kåre Bremer** (Estocolmo, Suecia), Doctor **Luis A. Caffarelli** (Princeton, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **César A. Carranza Saravia** (Lima, Perú), Doctor **Eduardo E. Castellano** (San Carlos, San Pablo, Brasil), Doctora **Catherine Cesarsky** (Paris, Francia), Doctor **Michael Clegg** (Irvine, California, Estados Unidos), Doctor **Juan Alberto Costamagna** (Santiago, Chile), Doctor **John C. Crowell** (Santa Barbara, California, Estados Unidos), Doctor **Héctor R. Croxatto** (Santiago, Chile), Doctor **John W. Daly** (Bethesda, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Ubiratán D'Ambrosio** (Campinas, Brasil), Doctora **Angela F. Danil de Namor** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Walter F. Davidson** (Ottawa, Ontario, Canadá), Ingeniero **Don U. Deere** (Gainesville, Florida, Estados Unidos), Profesor **Patrick J. Dowling** (Guildford, Surrey, Inglaterra), Doctor **Horacio A. Farach** (Columbia, South Carolina, Estados Unidos), Doctor **Rodolfo Gambini** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Francisco Giral** (México, México), Doctor **Eduardo D. Glandt** (Philadelphia, Pennsylvania, Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Rafael A. Guarga Ferro**

(Montevideo, Uruguay), Doctor **Cristián E. Gutiérrez** (Philadelphia, Estados Unidos), Doctor **Derek Horton** (Washington D.C., Estados Unidos), Doctor-Ingeniero **Gerhard H. Jirka** (Karlsruhe, Alemania), Doctor **Shyam L. Kalla** (Maracaibo, Venezuela), Doctora **Eugenia Kalnay** (College Park, Maryland, Estados Unidos), Doctor **Marcus Karel** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Doctor **Ephraim Katzir** (Tel-Aviv, Israel), Profesor-Doctor **Dieter M. Kolb** (Ulm, Alemania), Doctor **Bernt Krebs** (Münster, Alemania), Doctor **Michio Kuriyagawa** (Kyoto, Japón), Doctor **José Leite Lopes** (Río de Janeiro, Brasil), Profesor **Pierre Léna** (París, Francia), Doctor **Enrique P. Lessa** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Eduardo A. Lissi Gervaso** (Santiago, Chile), Ingeniero **Giovanni Lombardi** (Locarno, Suiza), Doctor **Emilio Lluís Riera** (México, México), Ingeniero **Mauricio Matos Peixoto** (Río de Janeiro, Brasil), Ingeniero **Victor F.B. de Mello** (San Pablo, Brasil), Profesor **Marvin Minsky** (Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos), Profesor **Marcos Moshinsky** (México, México), Doctor **Achim Müller** (Bielefeld, Alemania), Doctor **Daniele Mundici** (Firenze, Italia), Doctor **Eduardo L. Ortiz** (London, Inglaterra), Doctor **Norberto J. Palleroni** (Norths Caldwell, New Jersey, Estados Unidos), Doctor **Rafael Radi** (Montevideo, Uruguay), Doctor **Peter H. Raven** (St. Louis, Missouri, Estados Unidos), Doctor **Lázaro Recht** (Caracas, Venezuela), Doctor-Ingeniero **Jorge Riera** (Porto Alegre, Brasil), Doctor **Sixto Ríos García** (Madrid, España), Doctor **Juan G. Roederer** (Fairbanks, Alaska, Estados Unidos), Doctor **Herbert W. Roesky** (Göttingen, Alemania), Doctor **Igor Saavedra** (Santiago, Chile), Doctor Ingeniero Agrónomo **Osvaldo E. Sala** (Providence, Estados Unidos) Doctor-Ingeniero **Juan Carlos Santamarina** (Atlanta, Georgia, Estados Unidos), Doctor **Alberto Sirlin** (New York, Estados Unidos), Doctor **Edward C. Slater** (Southampton, Inglaterra), Doctor **Igal Szleifer** (Evanston, Estados Unidos), Doctor **Peter Thieberger** (Upton, New York, Estados Unidos), Doctor **Antonio F. R. de Toledo Piza** (San Pablo, Brasil), Doctor **José Luis Torrea Hernández** (Madrid, España), Doctor **Sergio Trasatti** (Milán, Italia), Ingeniero **Milton Vargas** (San Pablo, Brasil), Doctor **Luis Vargas Fernández** (Santiago, Chile), Doctor **Miguel Ángel Virasoro** (Roma, Italia), Doctor **Gerd E.G. Westermann** (Hamilton, Canadá), Profesor **Robin C. Whatley** (Aberystwyth, Gales), Profesor-Ingeniero **Walter Wittke** (Aachen, Alemania), Doctor **Rubén Zamar** (Vancouver, Canadá).

ACADÉMICOS CORRESPONDIENTES NACIONALES

Doctor **Nicolás Andruskiewitsch** (Córdoba), Profesor **Enrique Balech** (Necochea), Doctor **Carlos Balseiro** (Bariloche), Doctor **Néstor O. Bianchi** (La Plata), Doctor **Antonio Blanco** (Córdoba), Doctor **Mario A. G. Castagnino** (Rosario), Doctor **Hernán Cendra** (Bahía Blanca), Ingeniero **Roberto O. Cudmani** (S.M. de Tucumán), Doctor-Ingeniero **Rodolfo F. Danesi** (S.M. de Tucumán), Doctor **Diego de Mendoza** (Rosario, Santa Fe), Ingeniero **Luis D. Decanini** (Córdoba), Doctor **Pedro Depetris** (Córdoba), Doctora **Sandra M. Díaz** (Córdoba), Doctor **Alejandro Fainstein** (Bariloche), Doctor **Ricardo N. Farías** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Pedro Carlos O. Fernández** (Mendoza),

Doctora **Eleonor Harboure** (Santa Fé), Doctor **Félix E. Herrera** (Ciudad Autónoma de Buenos Aires), Ingeniero **Luis J. Lima** (La Plata), Doctor **Arturo López Dávalos** (S.C. de Bariloche), Ingeniero **César J. Luisoni** (La Plata), Doctor **Hugo J.F. Maccioni** (Córdoba), Doctor **Roberto A. Macías** (Santa Fe), Doctor **Ezio Marchi** (San Luis), Doctor **Jorge Marcovecchio** (Bahía Blanca), Doctor **Rafael Panzone** (Bahía Blanca), Doctor **Rubén D. Piacentini** (Rosario), Dra. **Maria I. Platzeck** (Bahía Blanca), Ingeniero **Carlos A. Prato** (Córdoba), Ingeniero **Juan Carlos Reimundín** (S.M. de Tucumán), Ingeniero **Jean Riubrugent** (La Plata), Doctor **Edmundo A. Rúveda** (Rosario), Doctor **Juan A. Tirao** (Córdoba), Ingeniero **Jorge R. Tosticarelli** (Rosario), Ingeniero **Silvano J. Trevisán** (La Plata), Doctor **Walter E. Triaca** (La Plata), Doctor **Rubén H. Vallejos** (Rosario), Doctora **Noemí Walsøe de Reca** (Ciudad de Buenos Aires), Doctor **Eduardo H. Zarantonello** (Mendoza).

SECCIONES

SECCIÓN DE MATEMÁTICA, FÍSICA Y ASTRONOMÍA

Presidente: Dr. Jorge E. Solomín

Secretario: Dr. Ricardo G. Durán

Vocales: Dr. Roberto L.O. Cignoli, Dr. Gustavo Corach, Dr. Huner Fanchiotti, Dr. Norberto Fava, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Dr. Igor F. Mirabel, Dr. Roberto P.J. Perazzo, Dr. Alberto Pignotti, Dr. Héctor Vucetich, Dra. Mariana D. Weissmann, Dr. Víctor Yohai.

SECCIÓN DE CIENCIAS DE LA INGENIERIA Y TECNOLOGIA

Presidente: Dr. Ing. Raúl A. Lopardo

Secretario: Ing. Teresa Pérez

Vocales: Ing. Arturo J. Bignoli, Dr. Alfredo Calvelo, Ing. Luis de Vedia, Dr. Ing. Eduardo Dvorkin, Dr. Miguel A. Laborde, Dra. Marta Rosen, Dr. Ing. Ricardo S. Sánchez-Peña, Dr. Roberto J.J. Williams.

SECCIÓN DE CIENCIAS QUÍMICAS, DE LA TIERRA Y BIOLÓGICAS

Presidente: Dr. Enrique J. Baran.

Secretario: Dr. Roberto J. Fernández-Prini.

Vocales: Dra. Zulma N. Brandoni de Gasparini, Dr. Eduardo H. Charreau, Dr. Alberto Kornblihtt, Dr. Armando J. Parodi, Dr. Victor A. Ramos, Dr. Carlos W. Rapela, Dra. Norma E. Sbarbati de Nudelman, Dr. Galo Soler-Illia, Dr. Fernando Zuloaga.

COMISIONES

Comisión de Becas y Premios

Miembros: Dr. Eduardo H. Charreau (Presidente), Dr. Alfredo Calvelo, Dra. Mariana D. Weissmann.

Comisión de Biblioteca, Publicaciones, Portal y Web

Miembros: Dr. Enrique J. Baran (Presidente), Dr. Roberto J.J. Williams, Dr. Jorge Solomin.

Comisión de Interpretación y Reglamento

Miembros: Dr. Roberto Cignoli (Presidente), Dr. Raúl Lopardo, Dr. Roberto J. Fernández-Prini.

Comisión de Supervisión del Instituto de Botánica Darwinion

Miembros: Dr., Armando J. Parodi (Presidente), Dr. Eduardo H. Charreau.

Comisión Especial para el Mejoramiento de la Enseñanza de las Ciencias

Miembros: Dra. Norma S. de Nudelman (Presidente), Dr. Norberto Fava, Ing. Teresa Pérez.

Comisión Especial de Ética en Ciencia y Tecnología

Miembros: Dr. Daniel Bes (Presidente), Ing. Horacio Reggini, Dr. Armando J. Parodi.

Comisión de Proyectos Tecnológicos

Miembros: Dr. Eduardo Dvorkin (Presidente), Dr. Roberto Fernández-Prini, Dr. Mario A.J. Mariscotti, Ing. Ricardo S. Sánchez-Peña.

Comisión de Relaciones Institucionales (C.A. de la Presidencia)

Miembros: Dr. Roberto Cignoli, Dra. Marta Rosen, Dr. Armando J. Parodi.

Comisión de Prensa

Miembros: Dr. Roberto J.J. Williams (Presidente), Dr. Félix Mirabel, Ing. Luis De Vedia.

Comisión de Infraestructura y Mantenimiento Edificio

Miembro: Ing. Luis de Vedia.

Comisión de Divulgación Científica

Miembros: Dra. Marta Rosen (Presidente), Dra. Zulma B. de Gasparini, Ing. Luis de Vedia, Dr. Félix Mirabel.

